

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053979

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C23C 28/00
B32B 15/08
C09D 1/00
C09D 5/10
C09D163/00
C09D163/02
C09D201/00
C09D201/02
C23C 30/00

(21)Application number : 2001-162832

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 30.05.2001

(72)Inventor : MATSUZAKI AKIRA

ANDO SATOSHI

YOSHIMI NAOTO

KUBOTA TAKAHIRO

YAMASHITA MASAACKI

(30)Priority

Priority number : 2000161045 Priority date : 30.05.2000 Priority country : JP

(54) ORGANIC MATTER COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic matter coated steel sheet safe and harmless in production process and in use and further capable of obtaining excellent corrosion resistance.

SOLUTION: The surface of a galvanized steel sheet or an aluminum-plated steel sheet is, as a first layer film, provided with a composite oxide film containing (α) oxide fine grains, (β) phosphoric acid and/or a phosphoric compound and (γ) one or more kinds of metals selected from among Mg, Mn and Al, and the upper part thereof is, as a second layer film, provided with an organic film containing a reaction product (X) between a film forming organic resin (A) and an active hydrogen-containing compound (B) in which a part or the whole of the compound is composed of a hydrazine derivative (C) containing active hydrogen and any rust

preventive addition component (Y) of one or more kinds of organic compounds selected from among (a) Ca ion exchanged silica and phosphate, (b) Ca ion exchanged silica, phosphate and silicon oxide, (c) a calcium compound and silicon oxide, (d) a calcium compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate and (f) triazoles, thiols, thiadiazoles, thiazoles and thiurams.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3903739

[Date of registration] 19.01.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative.(C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of either of following (a) - (f) is included. (a) calcium ion-exchange silica and a phosphate (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate, a silicon oxide (c) lime compound, and a silicon oxide (d) lime compound, Phosphate and silicon oxide (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 2] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (g), and (h) is included. (e) The content of the sum total of molybdate (g) calcium, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 3] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (e) and the rust-proofing addition component (Y) of (i) are included. The content of the sum total of the (e) molybdate (i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition component (Y) is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section

(solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 4] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (f), (g), and (h) is included. (f) triazoles Thiols, thiadiazole, and thiazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound (g) calcium chosen from thiurams, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) receives the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat which is the 1 - 100 weight section (solid content), and whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 5] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (f) and the rust-proofing addition component (Y) of (i) are included. (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of (organic compound i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 6] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (e) and the rust-proofing addition component (Y) of (f) are included. (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 7] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (f), (g), and (h) is included. (e) Molybdate (f) triazoles, thiols, and thiadiazole Thiazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound (g) calcium chosen from thiurams, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon

oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) receives the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat which is the 1 - 100 weight section (solid content), and whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 8] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, as the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (f), and (i) is included. (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of (organic compound i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[Claim 9] The organic covering steel plate the organic coat excelled [steel plate] in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 characterized by the content of this solid lubricant (Z) being 1 - 80 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content) including solid lubricant (Z) further.

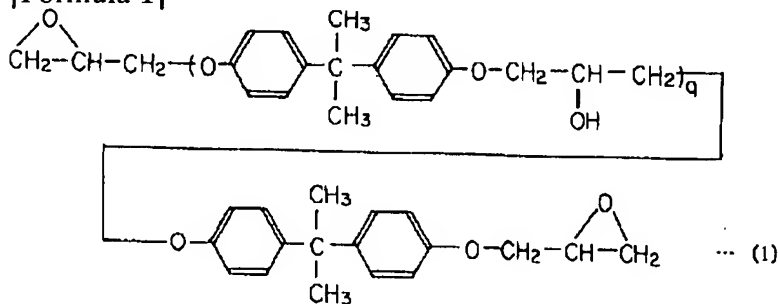
[Claim 10] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 to which coat formation organic resin (A) is characterized by being epoxy group content resin (D).

[Claim 11] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 characterized by the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen being the triazole compound which has the pyrazole compound and/or active hydrogen which have active hydrogen.

[Claim 12] the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen -- the inside of an active hydrogen compound (B) -- 10 - 100-mol % -- the organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11 characterized by being contained.

[Claim 13] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 10, 11, or 12 characterized by being the epoxy resin in which epoxy group content resin (D) is shown by the following formula (1).

[Formula 1]



(q : 0 ~ 5 0)

[Claim 14] The organic covering steel plate excellent in corrosion resistance given in claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 characterized by the component (alpha) contained in a multiple oxide coat being silicon oxide, or 13.

[Claim 15] The organic covering steel plate excellent in corrosion resistance given in claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 characterized by a multiple oxide coat containing organic resin further, or

14.

[Claim 16] A multiple oxide coat A component (alpha), the component (beta) in the amount of P₂O₅ conversions, and Mg, The sum total coating weight of the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mn and aluminum is 6 - 1000 mg/m². An organic coat is the organic covering steel plate excellent in corrosion resistance given in claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, and 14 characterized by coating weight being two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m, or 15.

[Claim 17] It is the manufacture approach of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, and 15 or an organic covering steel plate given in 16. On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate A (b) oxide particle, (**) -- a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound, and the metal ion of the Mg (Ha), Mn, or the aluminum -- One sort or two sorts or more which are chosen from the groups which consist of the water-soluble ion containing at least one sort in said metal, a compound containing at least one sort in said metal, and a conjugated compound containing at least one sort in said metal, It contains. The mol concentration of said addition component (b), the sum total mol concentration of 2OP5 conversion of said addition component (b), $/(Ha) = 0.1-20$ and the processing liquid adjusted so that a mole ratio $(Ha) / (b) = 0.1-1.5$ might be satisfied are applied. the sum total mol concentration of the amount conversion of metals of said metal of said addition component (Ha) -- mole-ratio (**) -- The multiple oxide coat whose thickness is 0.005-3 micrometers is formed in a plating steel plate front face by carrying out stoving after an appropriate time. Subsequently The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by forming the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers by applying and carrying out stoving of the coating constituent for organic coat formation to the upper part.

[Claim 18] The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 17 characterized by addition component (b) in the processing liquid for multiple oxide coat formation being silicon oxide.

[Claim 19] The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 17 or 18 to which the processing liquid for multiple oxide coat formation is characterized by containing organic resin further.

[Claim 20] On a plating steel plate front face, a component (alpha), the component (beta) in the amount of P₂O₅ conversions, and Mg, The sum total coating weight of the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mn and aluminum forms the multiple oxide coat of 6 - 1000 mg/m². The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 17, 18, or 19 characterized by coating weight forming a two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m organic coat in the upper part of this multiple oxide coat.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Since it be adapted for environmental problems , such as volatilization , elution , etc. of the effect on the operator and user who deal with a product about the optimal organic covering steel plate for an automobile , household electric appliances , a building materials application , etc. , the cure against waste water treatment at the time of manufacture , and the harmful matter from the product under an operating environment further , this invention relate to the environmental ecad surface treated steel sheet which do not contain heavy metal , such as chromium , lead , cadmium , and mercury , at all in the time of manufacture , and a product .

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the steel plate with which chromate treatment with the processing liquid which used a chromic acid, dichromic acid, or its salts as the major component was performed is broadly used for the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate at the steel plate for home electronics, the steel plate for building materials, and the steel plate for automobiles in order to raise corrosion resistance (white-rust-proof, rust-proof nature). This chromate treatment is the economical art which can be performed comparatively easily [excel in corrosion resistance and].

[0003] Although chromate treatment uses the hexavalent chromium which is the public nuisance regulation matter, neither an environment nor the body is substantially polluted by hexavalent chromium from this hexavalent chromium being processed with a closed system in down stream processing, and it being returned and collected completely, and not being emitted to a nature, and chromium elution out of a chromate film being mostly made to zero according to the sealing operation by the organic coat. However, the motion which is going to reduce use of heavy metal including hexavalent chromium independently from the latest global environment problems is increasing. Moreover, when the shredder dust of an abandonment product is abandoned, in order to make it not pollute an environment, or it does not include heavy metal as much as possible in a product, the motion which is going to reduce this has also started.

[0004] Since it is such, in order to prevent generating of the white rust of a zinc system plating steel plate, many pollution-free processing techniques by chromate treatment and so-called chromium free techniques are proposed. Among these, some approaches using an organic system compound or organic resin are also proposed, for example, the following approaches can be mentioned.

[0005] (1) The approach using a tannic acid (for example, JP,51-71233,A)

(2) The approach using the thermosetting coating which mixed the tannic acid with an epoxy resin and amino resin (for example, JP,63-90581,A)

(3) How [0006] to use the chelate force of tannic acids, such as an approach (for example, JP,8-325760,A) using the mixed constituent of drainage system resin and multiple-valued phenolic acid (4) The surface treatment approach which applies a hydrazine derivative water solution to the front face of a tin plate or a galvanized steel plate (for example, JP,53-27694,B, JP,56-10386,B)

(5) The approach using the rust-proofer containing the amine addition salt which was made to add an amine to the mixture of acyl ZARUKOSHIN and a benzothioria SOL, and was obtained (for example, JP,58-130284,A)

(6) The approach using the processing agent which mixed a heterocyclic compound and tannic acids, such as a benzothiazole compound, (for example, JP,57-198267,A)

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a trouble which is described below in these conventional techniques. First, each approach of above-mentioned (1) - (4) has a problem in respect of corrosion resistance. This has a cause in the coat obtained having the self-repair effectiveness by neither of the approaches. That is, with a chromate film, it is (a). The barrier effectiveness: The obstruction effectiveness over corrosion factors (water, oxygen, chlorine, etc.) with a trivalent Cr subject's poorly soluble compound (hydration oxide) (b) The self-repair effectiveness: Discover advanced corrosion resistance according to the synergistic effect of both of the protective film formation effectiveness in the corrosion origin by 6 ** Cr. However, with the conventional chromium free technique, even if not depended on chromium about the barrier effectiveness, organic resin etc. could give to some extent, but about the self-repair effectiveness, since the self-repair nature manifestation matter used as an alternative of 6 ** Cr was not offered, advanced corrosion resistance was unrealizable.

[0008] Moreover, the corrosion resistance of the approach of the above (1) is not only inadequate, but the uniform appearance after processing is not acquired. Moreover, it is not a thing with an eye on especially the approach of the above (2) forming a thin film-like (0.1-5 micrometers) rust-proofing coat in a zinc system or an aluminum system plating front face directly, and even if it applies to a zinc system or an aluminum system plating front face in the shape of a thin film for this reason, sufficient corrosion prevention effectiveness is not acquired. Moreover, corrosion resistance is inadequate similarly about the approach of the above (3).

[0009] The approach of the above (4) is not what was applied about the zinc system or the aluminum system plating steel plate, and even if it applies to a zinc system or an aluminum system plating steel plate, since the coat obtained does not have the network structure, it will not have sufficient barrier nature, and its corrosion resistance will be still more inadequate for this reason. Moreover, although mixing water soluble polymer compounds (polyvinyl alcohol, a maleate copolymer, acrylic ester copolymer, etc.) in a hydrazine derivative water solution with an eye on the homogeneous improvement in a coat is indicated by JP,53-23772,B and JP,56-10386,B, corrosion resistance sufficient with the mere mixture of a hydrazine derivative water solution and a water soluble polymer compound is not acquired.

[0010] Furthermore, the corrosion resistance which was not a thing with an eye on the approach of of the above (5) and (6) also forming a rust-proofing coat in a zinc system or an aluminum system plating steel plate front face for a short time, and was excellent since there was no barrier nature to corrosion factors, such as oxygen and water, even if it applied the processing agent to the plating steel plate front face is not acquired. Moreover, although mixing with resin (an epoxy resin, acrylic resin, urethane resin, nitrocellulose resin, vinyl chloride resin, etc.) is also described as an additive about the approach of (6), corrosion resistance sufficient with the mere mixture of heterocyclic compounds, such as a benzothiazole compound, and resin is not acquired.

[0011] Moreover, in order to remove the oil applied to the front face by press working of sheet metal etc., each approach of above-mentioned (1) - (6) is set on practical use conditions which perform with a pH [by a spray etc.] of about nine to 11 alkaline degreasing, and a coat is exfoliated or damaged with alkaline degreasing, and it has the problem that corrosion resistance cannot be held. Therefore, these approaches are not what was suitable for practical use as an approach of forming a rust-proofing coat.

[0012] Moreover, digitization progresses and, as for the latest OA equipment and the latest AV equipment, severe conductivity has come to be required from a surface treated steel sheet from the cure against a noise. Moreover, spot welding is performed like the assembler of a chassis in many cases, and OA equipment requires the advanced continuation RBI nature in spot welding, in order to secure high productivity. Since the corrosion resistance excellent in the very thin coat is shown in the case of the

organic covering steel plate which has a chromate film, it can respond also to the demand of such severe conductivity or the advanced continuation RBI nature in spot welding, but in the conventional chromium free-lancer's organic covering steel plate, it becomes easy to generate the corrosion from the defective part of a coat, and there is a problem that corrosion resistance falls remarkably by this, so that it becomes a thin film.

[0013] Therefore, the purpose of this invention solves the technical problem of such a conventional technique, and is to offer the organic covering steel plate with which insurance and the corrosion resistance which was harmless and was moreover excellent are acquired excluding heavy metal, such as hexavalent chromium, in a coat also in case it is used, a production process and. Moreover, other purposes of this invention are to offer the organic covering steel plate which has advanced conductivity and spot welding nature with the above outstanding corrosion resistance.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate While forming a specific multiple oxide coat as the 1st layer coat and forming a specific chelate formation resin coat in the upper part as the 2nd layer coat By carrying out optimum dose combination of the specific self-repair nature manifestation matter (rust-proofing addition component) which replaces hexavalent chromium into this chelate formation resin coat Without performing chromate treatment with a possibility of having a bad influence on an environment or the body, it was pollution-free and found out that the organic covering steel plate which was extremely excellent in corrosion resistance was obtained. Furthermore, it found out that the organic covering steel plate which has advanced conductivity and spot welding nature with the outstanding corrosion resistance was obtained by regulating the coating weight of the 1st layer coat of such an organic covering steel plate, and the 2nd layer coat in the specific range. The configuration by which this invention was made based on such knowledge, and it is characterized [the] is as follows.

[0015] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, [1] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of either of following (a) - (f) is included. (a) calcium ion-exchange silica and a phosphate (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate, a silicon oxide (c) lime compound, and a silicon oxide (d) lime compound, Phosphate and silicon oxide (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0016] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, [2] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (g), and (h) is included. (e) The content of the sum total of molybdate (g) calcium, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion

resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0017] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate,
[3] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (e) and the rust-proofing addition component (Y) of (i) are included. The content of the sum total of the (e) molybdate (i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition component (Y) is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0018] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate,
[4] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (f), (g), and (h) is included. (f) triazoles Thiols, thiadiazole, and thiazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound (g) calcium chosen from thiurams, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) receives the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat which is the 1 - 100 weight section (solid content), and whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0019] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate,
[5] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (f) and the rust-proofing addition component (Y) of (i) are included. (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of (organic compound i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0020] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate,
[6] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), Following (e) and the rust-proofing addition component (Y) of (f) are included. (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness

is 0.1-5 micrometers.

[0021] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, [7] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (f), (g), and (h) is included. (e) Molybdate (f) triazoles, thiols, and thiadiazole Thiazoles The content of the sum total of one or more sorts of organic compound (g) calcium chosen from thiurams, lime compound (h) phosphate, and/or the silicon oxide aforementioned rust-proofing addition component (Y) receives the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat which is the 1 - 100 weight section (solid content), and whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0022] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, [8] As the 1st layer coat An oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included), (alpha) It has the multiple oxide coat whose thickness to contain is 0.005-3 micrometers. In the upper part as the 2nd layer coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component (Y) of following (e), (f), and (i) is included. (e) molybdate (f) triazoles The content of the sum total of one or more sorts of (organic compound i) calcium ion-exchange silica aforementioned rust-proofing addition components (Y) chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams is the 1 - 100 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content). The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers.

[0023] [9] The above [1] Organic covering steel plate the organic coat excelled [steel plate] in the corrosion resistance characterized by the content of this solid lubricant (Z) being 1 - 80 weight section (solid content) to the said (resultant X) 100 weight section (solid content) including solid lubricant (Z) further in one organic covering steel plate of - [8].

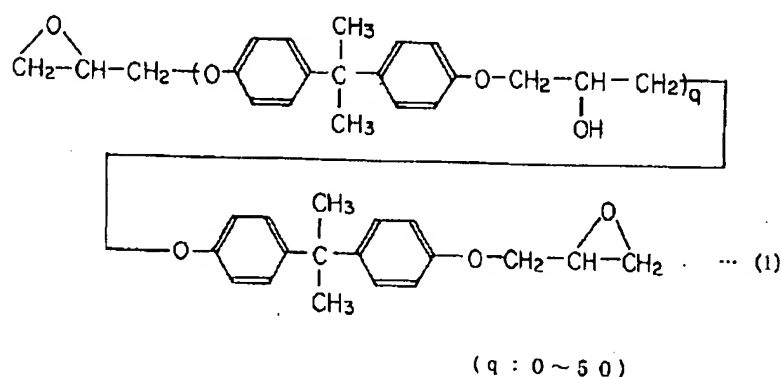
[10] The above [1] Organic covering steel plate which was excellent in the corrosion resistance to which coat formation organic resin (A) is characterized by being epoxy group content resin (D) in one organic covering steel plate of - [9].

[11] The above [1] Organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance to which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen is characterized by being the triazole compound which has the pyrazole compound and/or active hydrogen which have active hydrogen in one organic covering steel plate of - [10].

[0024] [12] the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen in one organic covering steel plate of above-mentioned [1] - [11] -- the inside of an active hydrogen compound (B) -- 10 - 100-mol % -- the organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by being contained.

[13] The above [10] Organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by being the epoxy resin in which epoxy group content resin (D) is shown by the following formula (1) in one organic covering steel plate of - [12].

[Formula 2]



[0025] [14] The above [1] Organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by the component (alpha) contained in a multiple oxide coat being silicon oxide in one organic covering steel plate of - [13].

[15] The above [1] Organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by a multiple oxide coat containing organic resin further in one organic covering steel plate of - [14].

[16] The above [1] It is the organic covering steel plate which was excellent in the corrosion resistance to which the sum total coating weight of a component (alpha), the component (beta) in the amount of P2O5 conversions, and the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mg, Mn, and aluminum of a multiple oxide coat is 6 - 1000 mg/m², and an organic coat is characterized by coating weight being two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m in one organic covering steel plate of - [15].

[0026] [17] The above [1] It is the manufacture approach of one organic covering steel plate of - [16]. On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate (b) oxide particle, (**) -- a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound, and the metal ion of the Mg (Ha), Mn, or the aluminum -- One sort or two sorts or more which are chosen from the groups which consist of the water-soluble ion containing at least one sort in said metal, a compound containing at least one sort in said metal, and a conjugated compound containing at least one sort in said metal, It contains. The mol concentration of said addition component (b), the sum total mol concentration of 2OP5 conversion of said addition component (b), /(Ha) =0.1-20 and the processing liquid adjusted so that a mole ratio (Ha) / (b) =0.1-1.5 might be satisfied are applied. the sum total mol concentration of the amount conversion of metals of said metal of said addition component (Ha) -- mole-ratio (**) -- The multiple oxide coat whose thickness is 0.005-3 micrometers is formed in a plating steel plate front face by carrying out stoving after an appropriate time. Subsequently The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by forming the organic coat whose thickness is 0.1-5 micrometers by applying and carrying out stoving of the coating constituent for organic coat formation to the upper part.

[0027] [18] The manufacture approach of an organic covering steel plate of having excelled in the corrosion resistance characterized by addition component (b) in the processing liquid for multiple oxide coat formation being silicon oxide in the manufacture approach of the above [17].

[19] The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance to which the processing liquid for the above-mentioned multiple oxide coat formation is characterized by containing organic resin further in the above [17] or the manufacture approach of [18].

[20] The above [17] In one manufacture approach of - [19] on a plating steel plate front face The sum total coating weight of a component (alpha), the component (beta) in the amount of P2O5 conversions, and the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mg, Mn, and aluminum forms the multiple oxide coat of 6 - 1000 mg/m². The manufacture approach of an organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by coating weight forming a two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m organic coat in the upper part of this multiple oxide coat.

[0028] The fundamental description of the organic covering steel plate of this invention on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate as the 1st layer coat An

oxide particle, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and Mg (gamma), (alpha) One or more sorts of metals (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included) chosen from Mn and aluminum are contained (preferably). The multiple oxide coat contained as a principal component is formed. In the upper part further as the 2nd layer coat By making the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen react While giving a hydrazine derivative (C) to the resin for coat formation (A) as a chelate formation radical and using the chelate formation resin which is this resultant as base resin As self-repair nature manifestation matter (rust-proofing addition component), (a) calcium ion-exchange silica and phosphate, (b) calcium ion-exchange silica, phosphate and silicon oxide, the (c) lime compound, and silicon oxide, (d) A lime compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate, (f) Triazoles, thiols, thiadiazole, and thiazoles one or more sorts of organic compounds chosen from thiurams, and ** -- inner either -- or it is in the point in which the organic coat which blended with the above (e) and/or (f) the rust-proofing addition component (Y) which carried out compound addition of other components was formed.

[0029] Although they have the rust-proofing effectiveness which was excellent compared with the conventional chromium free coat also as a respectively independent coat, by this invention, the above-mentioned 1st layer coat and the above-mentioned 2nd layer coat are made into the bilayer coat structure which makes these coats a lower layer and the upper layer, and though it is the coat of a thin film, they make it possible to acquire the corrosion resistance which is equal to a chromate film according to the synergistic effect by this bilayer coat structure. Although the corrosion prevention device by the bilayer coat structure which consists of such a specific multiple oxide coat and a specific organic coat is not necessarily clear, it is thought that it is the result of the corrosion depressant action by both coats that are described below compound-izing.

[0030] although it is not necessarily clear about the corrosion prevention device of the multiple oxide coat which is the above-mentioned 1st layer coat -- ** -- a precise poorly soluble multiple oxide coat intercepts a corrosion factor as barrier sex skin film -- ** Oxide particles, such as silicon oxide, form stable and precise barrier layer anodic oxide coating with a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals chosen from Mg, Mn, and aluminum, ** When an oxide particle is silicon oxide, silicate ion stimulates formation of basic-salt-ized zinc under corrosive environment, and is considered that the anti-corrosiveness which was excellent by raising barrier nature etc. is obtained.

[0031] When a defect furthermore arises in a coat, OH ion generates and an interface becomes alkalinity by the cathode reaction, the above-mentioned component (gamma) precipitates as $\text{Me}(\text{OH})_2$, blocks a defect as a precise poorly soluble product, and is considered to control corrosion reaction. Moreover, as mentioned above, while contributing a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound to improvement in the compactness of a multiple oxide coat, a phosphoric-acid component catches the zinc ion which dissolved by the anode reaction which is corrosion reaction in a coat defective part, and it is thought that a precipitate product is formed there as a poorly soluble phosphoric-acid zinc compound. As mentioned above, it is thought that a component (gamma), a phosphoric acid, and/or a phosphoric-acid compound show the self-remedial action in a coat defective part.

[0032] Moreover, the corrosion resistance which was excellent also in the above-mentioned component (gamma) especially when a magnesium component was contained is acquired. This is considered that the solubility of Mg of a hydroxide is low compared with other metals, and it is for being easy to form a refractory salt. Moreover, the above operation effectiveness is acquired in SiO_2 particle as a component (alpha) of a multiple oxide coat especially notably [are specific coating weight, and / are specific coating weight about a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound, and / as a component (gamma) / when it is specific coating weight about a magnesium component and is made to contain, respectively] as a component (beta), as mentioned above.

[0033] Although it is not necessarily clear about the corrosion prevention device of the organic coat which is the above-mentioned 2nd layer coat, the device can be presumed as follows. Namely, by giving a hydrazine derivative to the coat formation organic resin instead of the chelating agent of mere low

molecular weight (1) The effectiveness which intercepts corrosion factors, such as oxygen and a chlorine ion, by the precise organic macromolecule coat is acquired, (2) A hydrazine derivative can be stable, combines with the front face of the 1st layer coat firmly, and can form a passivation layer, (3) In order for the free hydrazine derivative radical in a coat to carry out the trap of the zinc ion eluted by corrosion reaction and to form a stable insoluble chelate compound layer, Advance of corrosion is effectively controlled by the operation effectiveness, like formation of the ionic conduction layer in an interface is controlled, and advance of corrosion is controlled, and it is thought that the outstanding corrosion resistance is acquired.

[0034] Moreover, since precise barrier layer anodic oxide coating is formed of the reaction of epoxy group content resin and a cross linking agent, and this barrier layer anodic oxide coating is excellent in the transparency control ability of corrosion factors, such as oxygen, and the outstanding bonding strength with a base is acquired with the hydroxyl group in a molecule as coat formation organic resin (A) when especially epoxy group content resin is used, the especially excellent corrosion resistance (barrier nature) is acquired. Furthermore, the more excellent corrosion resistance (barrier nature) is acquired by using the triazole compound which has the pyrazole compound and/or active hydrogen which have especially active hydrogen as a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen.

[0035] Most improvement effectiveness of corrosion control is not accepted only by mixing a hydrazine derivative to coat formation organic resin like the conventional technique. Although the hydrazine derivative with which the reason is not incorporated into the molecule of coat formation organic resin forms the metal and chelate compound in the 1st layer coat, it is thought that the chelate compound is because it does not become a precise barrier layer for low molecular weight. on the other hand, the corrosion depressor effect which was markedly alike and was excellent is acquired by incorporating a hydrazine derivative into the molecule of coat formation organic resin like this invention.

[0036] In the organic covering steel plate of this invention, moreover, in the organic coat which consists of the above specific resultants (a) calcium ion-exchange silica and a phosphate (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate, a silicon oxide (c) lime compound, and a silicon oxide (d) lime compound, Phosphate and silicon oxide (e) molybdate (f) triazoles Either of one or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, Or the anti-corrosiveness (the self-repair effectiveness) which was especially excellent in the above (e) and/or (f) by carrying out optimum dose combination of the rust-proofing addition component (Y) which carried out compound addition of other components, and the (self-repair nature manifestation matter) can be obtained. The corrosion prevention device acquired by having blended the component of above-mentioned (a) - (f) into this specific organic coat is considered as follows.

[0037] First, the component of above-mentioned (a) - (d) discovers self-repair nature according to a precipitate operation, and is considered that the reaction mechanism progresses at the following steps.

[The 1st step]: **** calcium carries out the priority dissolution under corrosive environment rather than zinc and aluminum which are a plating metal.

[The 2nd step]: In the case of phosphate, the calcium ion to which the calcium ion which carried out the priority dissolution at the phosphoric-acid ion dissociated by the hydrolysis reaction and the 1st step of the above carried out the priority dissolution of the complexation reaction at the 1st step of the above on the front face in the case of a lifting and silicon oxide adsorbs, and carry out electric neutralization of the surface charge, and condense it. Consequently, in any case, a precise and poorly soluble protective film generates, and corrosion reaction is controlled when this blocks a corrosion origin.

[0038] Moreover, the component of the above (e) discovers self-repair nature according to the passivation effectiveness. That is, a precise oxide is formed in a plating coat front face with dissolved oxygen under corrosive environment, and corrosion reaction is controlled when this blocks a corrosion origin. Moreover, the component of the above (f) discovers self-repair nature according to an adsorption effect. That is, it sticks to the polar group in which the zinc eluted by corrosion and aluminum contain the nitrogen which the component of the above (f) has, and sulfur, and an inactive coat is formed, and corrosion reaction is controlled when this blocks a corrosion origin. Although a certain amount of corrosion prevention effectiveness is acquired even when the component of above-mentioned (a) - (f) is

blended into a general organic coat By having blended the self-repair nature manifestation matter of above-mentioned (a) - (f) into the organic coat excellent in the barrier property which consists of specific chelate modified resin like this invention, both effectiveness (barrier property and self-repair nature) compound-izes, and is considered that the corrosion prevention effectiveness which was extremely excellent by this is demonstrated.

[0039] moreover, considering the self-repair effectiveness acquired by each component of above-mentioned (a) - (d), (e), and (f) For obtaining more advanced self-repair nature, the above (e) and/or (f) are used as an indispensable component. It is desirable to adjust the rust-proofing addition component (Y) of the following combination which compounded other components with this (combination), and the self-repair nature (namely, white-rust-proof) especially, most advanced when it is following (6) and (7) is obtained.

[0040] (1) (e) molybdate, (g) calcium, and/or a lime compound, And rust-proofing addition component which blended (h) phosphate and/or silicon oxide (2) (e) molybdate, And rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica (3) (f) triazoles One or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, (g) Calcium and/or a lime compound and (h) phosphate, and/or silicon oxide, Blended rust-proofing addition component (4) One or more sorts of organic compounds chosen from (f) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, and rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica [0041] (5) (e) molybdate and (f) triazoles, thiols, One or more sorts of organic compounds chosen from thiadiazole, thiazoles, and thiurams, Blended rust-proofing addition component (6) (e) molybdate and (f) triazoles One or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, (g) Calcium and/or a lime compound and (h) phosphate, and/or silicon oxide, Blended rust-proofing addition component (7) One or more sorts of organic compounds chosen from (e) molybdate, (f) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, and rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica [0042] Moreover, since the organic covering steel plate of this invention has advanced corrosion resistance according to a device which was described above, On making it fully decrease and a concrete target, the coating weight of these coats The component (alpha), the component (beta) in the amount of P_2O_5 conversions, and Mg of the 1st layer coat, The sum total coating weight of the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mn and aluminum 6-1000mg, Coating weight of the 2nd layer coat can be made into two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m, and it can consider as the organic covering steel plate which has advanced conductivity and spot welding nature with the corrosion resistance which was excellent with this.

[0043]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the detail and its reason for limitation of this invention are explained. As a zinc system plating steel plate used as the base of the organic covering steel plate of this invention A galvanized steel sheet, a Zn-nickel alloy-plating steel plate, a Zn-Fe alloy-plating steel plate (an electroplating steel plate and alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet), A Zn-Cr alloy-plating steel plate, a Zn-Mn alloy-plating steel plate, a Zn-Co alloy-plating steel plate, A Zn-Co-Cr alloy-plating steel plate, a Zn-Cr-nickel alloy-plating steel plate, A Zn-Cr-Fe alloy-plating steel plate, a Zn-aluminum alloy-plating steel plate For example, (a Zn-5%aluminum alloy-plating steel plate, a Zn-55%aluminum alloy-plating steel plate), A Zn-Mg alloy-plating steel plate, a Zn-aluminum-Mg plating steel plate, the zinc system composite-coatings steel plate (for example, Zn-SiO₂ distribution plating steel plate) that distributed the metallic oxide, the polymer, etc. in the plating coat of these plating steel plates can be used further.

[0044] Moreover, the double layer plating steel plate which galvanized congener or a thing of a different kind more than two-layer among the above plating can also be used. Moreover, as an aluminum system plating steel plate used as the base of the organic covering steel plate of this invention, an aluminum plating steel plate, an aluminum-Si alloy-plating steel plate, etc. can be used. Moreover, as a plating steel plate, plating with half-closed eyes, such as nickel, may be beforehand performed to a steel plate side, and the various above plating may be performed on it. As the plating approach, which approach among an electrolytic decomposition process (electrolysis in a water solution or electrolysis in a non-

aqueous solvent), scorification, and gaseous-phase methods which can be enforced is also employable. [0045] Moreover, since it is made for neither a coat defect nor nonuniformity to arise when a bilayer coat which is mentioned later is formed in a plating coat front face, alkaline degreasing, solvent degreasing, surface control processing (alkaline surface control processing, acid surface control processing), etc. can be beforehand processed on a plating coat front face if needed. Moreover, surface control processing by the acidity or the alkaline water solution which contains an iron-group metal ion (nickel ion, Co ion, Fe ion) on a plating coat front face beforehand if needed can also be performed in order to prevent the black discoloration (a kind of the oxidation phenomenon on the front face of plating) under the operating environment of an organic covering steel plate. Moreover, when using an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet as a substrate steel plate, an iron-group metal ion (nickel ion, Co ion, Fe ion) can be added to an electroplating bath in order to prevent black discoloration, and 1 ppm or more of these metals can be made to contain in a plating coat. In this case, there is especially no limit about the upper limit of the iron-group metal concentration in a plating coat.

[0046] Next, the multiple oxide coat which is the 1st layer coat formed in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate is explained. The alkali silicate processing coats represented by the coat constituent which consists of conventional lithium oxide and silicon oxide completely differ, and this multiple oxide coat is an oxide (alpha) particle (preferably). It is a multiple oxide (it contains as principal component preferably) coat containing silicon oxide, a phosphoric acid (beta) and/or a phosphoric-acid compound, and one or more sorts of metals (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included) chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum.

[0047] Especially as an oxide particle which is said component (alpha), silicon oxide (SiO₂ particle) is desirable from a corrosion resistance viewpoint. Moreover, colloidal silica is the most desirable also in silicon oxide. As colloidal silica, for example The Snow tex O by Nissan Chemical Industries, Ltd. The Snow tex OS, the Snow tex OXS, the Snow tex OUP, The Snow tex AK, the Snow tex O40, the Snow tex OL The Snow tex OL 40, the Snow tex OZL, the Snow tex XS, The Snow tex S, the Snow tex NXS, the Snow tex NS, the Snow tex N Snow tex QAS-25 and a catalyst -- formation -- KATAROIDOS made from Industry -- KATAROIDO SI-350, KATAROIDO SI-40, KATAROIDO SA KATAROIDO SN and the Asahi Denka Kogyo K.K. make -- ADERAITO AT-20-50, ADERAITO AT-20N, ADERAITO AT-300, ADERAITO AT-300S, ADERAITOAT20Q, etc. can be used.

[0048] Also in these silicon oxide, especially particle diameter is desirable from a thing 14nm or less and a still more desirable viewpoint of corrosion resistance [thing / 8nm or less]. Moreover, as silicon oxide, the thing which made the coat constituent solution distribute a dry type silica particle can also be used. As this dry type silica, for example, Aerosil 200 made from Japanese Aerosil, Aerosil 3000, Aerosil 300CF, Aerosil 380, etc. can be used, and a thing 7nm or less is still more preferably desirable the particle diameter of 12nm or less especially.

[0049] As an oxide particle, the colloidal solutions, such as an aluminum oxide, a zirconium dioxide, titanium oxide, cerium oxide, and antimony oxide, impalpable powder, etc. can also be used besides the above-mentioned silicon oxide. the coating weight with the viewpoint of corrosion resistance and weldability to the above-mentioned desirable component (alpha) -- 0.01 - 3000 mg/m² -- more -- desirable -- 0.1 - 1000 mg/m² -- it is 1 - 500 mg/m² still more preferably. Moreover, the coating weight with the desirable above-mentioned component (alpha) from a viewpoint of obtaining corrosion resistance, advanced conductivity, and spot welding nature to coincidence is 1 - 600 mg/m².

[0050] The phosphoric acid and/or phosphoric-acid compound which are said component (beta) can be blended as a coat component by adding one sort, such as these metal salts, compounds, etc., such as orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, polyphosphoric acid, and a metaphosphoric acid, or two sorts or more in a coat constituent. Moreover, one or more sorts of organic phosphorus acids or those salts (for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, phosphonate, and these metal salts) may be added to a coat constituent. Moreover, the first phosphate is suitable from the field of the stability of a coat constituent solution also in it.

[0051] Moreover, when one or more sorts of the monobasic ammonium phosphate, dibasic calcium

phosphate, and the third ammonium phosphate were added in the coat constituent solution as phosphate, the inclination for corrosion resistance to be improved more was accepted. Although the reason is not clear, when such ammonium salt is used, even if it makes pH of a coat constituent solution high, liquid does not gel. Generally, in an alkali region, since a metal salt serves as insolubility, when a coat is formed from a coat constituent solution with high pH, it is thought that a more poorly soluble compound arises in a desiccation process.

[0052] There is no limitation also with a special phosphoric-acid [in the inside of a coat] and phosphoric-acid compound's existence gestalt, and it does not ask [a crystal or] whether it is amorphous. Moreover, there is no constraint special also about the phosphoric acid in the inside of a coat, the ionicity of a phosphoric-acid compound, and solubility. the coating weight with viewpoints, such as corrosion resistance and weldability, to the above-mentioned desirable component (beta) -- the amount conversion of P_2O_5 -- 0.01 - 3000 mg/m² -- more -- desirable -- 0.1 - 1000 mg/m² -- it is 1 - 500 mg/m² still more preferably. Moreover, the coating weight with the desirable above-mentioned component (beta) from a viewpoint of obtaining corrosion resistance, advanced conductivity, and spot welding nature to coincidence is 1 - 600 mg/m².

[0053] It is said component (gamma). Especially the gestalt to which one or more sorts of metals chosen from Mg, Mn, and aluminum exist in a coat is not limited, but may exist as a metal as a compound or conjugated compounds, such as an oxide, a hydroxide, a hydration oxide, a phosphoric-acid compound, and a coordination compound. It is not limited about the ionicity of these compounds, a hydroxide, a hydration oxide, a phosphoric-acid compound, a coordination compound, etc., and especially solubility, either.

[0054] Each above-mentioned element which is a component (gamma) forms a phosphoric acid, a phosphoric-acid compound, and an oxide particle and a conjugated compound in a coat, forms the precise barrier sex skin film, and contributes it to corrosion-resistant improvement. Among these elements, OH ion generates by the cathode reaction under corrosive environment, an interface becomes alkalinity, Mg blocks the defect of a coat by precipitating as precise poorly soluble Mg (OH)₂, and it is thought that corrosion reaction is controlled. OH ion generates by the cathode reaction under corrosive environment, an interface becomes alkalinity, and Mn blocks the defect of a coat by precipitating as poorly soluble precise phosphate or a precise poorly soluble hydroxide, and is considered to control corrosion reaction. Moreover, since it is hard to dissolve the phosphate of Mn under an alkali environment when alkaline degreasing washes the processing oil on the front face of a steel plate, slushing oil, volatile oil, etc. by the user, it is very suitable. OH ion generates by the cathode reaction under corrosive environment, an interface becomes alkalinity, and aluminum blocks the defect of a coat by precipitating as precise poorly soluble phosphate, and is considered to control corrosion reaction. Moreover, since it is hard to dissolve the phosphate of aluminum under an alkali environment when alkaline degreasing washes the processing oil on the front face of a steel plate, slushing oil, volatile oil, etc. by the user, it is very suitable.

[0055] What is necessary is just to add to a coat constituent as an approach of introducing a component (gamma) into a coat as the phosphate of Mg, Mn, and aluminum, a sulfate, a nitrate, a chloride, an organic-acid salt, etc. the coating weight with the viewpoint of fall prevention of corrosion resistance and a coat appearance to the above-mentioned desirable component (gamma) -- the amount conversion of metals -- 0.01 - 1000 mg/m² -- more -- desirable -- 0.1 - 500 mg/m² -- there are 1-100mg/m²] 2 still more preferably. Moreover, the coating weight with the desirable above-mentioned component (gamma) from a viewpoint of obtaining corrosion resistance, advanced conductivity, and spot welding nature to coincidence is 1 - 600 mg/m².

[0056] It is desirable 0.1-20, and that mole-ratio (alpha)/(gamma) (however, a component (gamma) the amount of metal conversions of said metal) of the oxide (alpha) particle which is the constituent of a multiple oxide coat, and one or more sorts of metals (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included) chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum sets to 0.1-10 desirably. If this mole-ratio (alpha)/(gamma) is not fully obtained less than by 0.1 but the addition effectiveness of an oxide particle exceeds 20 on the other hand, an oxide particle will check the

eburnation of a coat.

[0057] Moreover, as for mole-ratio (gamma)/(beta) (however, a component (beta) a component (gamma) 2OP5 conversion, the amount conversion of metals of said metal) of the phosphoric acid (beta) and/or phosphoric-acid compound which are the constituent of a multiple oxide coat, and one or more sorts of metals (however, the case where it is contained as a compound and/or a conjugated compound is included) chosen from Mg (gamma), Mn, and aluminum, being referred to as 0.1-1.5 is desirable. Since the poor solubility of a multiple oxide coat is spoiled for this mole ratio with the phosphoric acid of fusibility less than by 0.1 and corrosion resistance falls, it is not desirable. Moreover, since processing liquid ammonia quality will fall remarkably if a mole ratio exceeds 1.5, it is not desirable.

[0058] Into a multiple oxide coat, organic resin can be further blended for the purpose of raising the workability of a coat, and corrosion resistance. As this organic resin, one sort, such as an epoxy resin, urethane resin, acrylic resin, an acrylic-ethylene copolymer, an acrylic-styrene copolymer, alkyd resin, polyester resin, and ethylene resin, or two sorts or more can be used. These can be introduced into a coat as water soluble resin and/or water-dispersion resin. Furthermore, it is effective to use together a water-soluble epoxy resin, water-soluble phenol resin, water-soluble butadiene rubber (SBR, NBR, MBR), melamine resin, block isocyanate, an oxazoline compound, etc. as a cross linking agent in addition to these drainage system resin.

[0059] In a multiple oxide coat, as an additive for raising corrosion resistance further furthermore, a polyphosphate and phosphate (for example, phosphoric-acid zinc and phosphoric-acid 2 hydrogen aluminum --) Molybdate, such as phosphorous acid zinc, molybdophosphate A (molybdophosphoric acid aluminum etc. and organic phosphorus) acid and its salt [for example,] for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, phosphonate, and these metal salts -- An alkali-metal salt etc. may blend one sort, such as organic inhibitor (for example, a hydrazine derivative, thiol compounds, dithiocarbamate, etc.) and organic compounds (for example, polyethylene glycol etc.), or two sorts or more.

[0060] furthermore -- as other additives -- an organic color pigment (for example, a condensed multi-ring system organic pigment --) coloring colors (for example, organic solvent fusibility azo dye --), such as a phthalocyanine system organic pigment Inorganic pigments, such as a water-soluble azo metal color (for example, titanium oxide etc.), chelating agents (for example, thiol etc.) and a conductive pigment (for example, zinc --) Metal powder, such as aluminum and nickel, Lynn-ized iron, antimony doping mold tin oxide, etc. can also add one sort, such as coupling agents (for example, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc.) and a melamine cyanuric acid addition product, or two sorts or more.

[0061] Moreover, in a multiple oxide coat, one or more sorts of an iron-group metal ion (nickel ion, Co ion, Fe ion) may be added in order to prevent the black discoloration (a kind of the oxidation phenomenon on the front face of plating) under the operating environment of an organic covering steel plate. Addition of nickel ion is the most desirable especially. In this case, desired effectiveness will be acquired if there are or more [10000] 1/M as concentration of an iron-group metal ion to component (gamma) 1M (metal conversion) in the amount conversion of metals in a processing constituent. Although especially the upper limit of iron-group ion concentration is not defined, it is desirable to consider as extent which does not affect corrosion resistance with the increment in concentration, and it is desirable 1M and to consider as about 1/100M desirably to component (gamma) 1M (metal conversion).

[0062] The thickness of a multiple oxide coat sets more preferably 0.01-2-micrometer 0.005-3 micrometers [0.1-1-micrometer] to 0.2-0.5 micrometers still more preferably. Corrosion resistance falls [the thickness of a multiple oxide coat] by less than 0.005 micrometers. On the other hand, if thickness exceeds 3 micrometers, conductivity, such as weldability, will fall. moreover, the sum total coating weight which includes the amount of P2O5 conversions of the above-mentioned component (alpha) and the above-mentioned component (beta), and the amount of metal conversions of the above-mentioned component (gamma) when the coating weight prescribes a multiple oxide coat -- 6 - 3600 mg/m2 -- desirable -- 10 - 1000 mg/m2 -- further -- desirable -- 50 - 500 mg/m2 -- it is especially preferably appropriate 100 - 500 mg/m2 and to consider as 200 - 400 mg/m2 most preferably. Corrosion resistance

falls [this sum total coating weight] less than [6mg //m] by two, and on the other hand, if sum total coating weight exceeds 3600 mg/m², since conductivity falls, weldability etc. will fall.

[0063] Moreover, it is appropriate 6 - 1000 mg/m² and to make preferably sum total coating weight of the above (gamma) in the amount of metal conversions of the above-mentioned component (alpha), the above-mentioned component (beta) in the amount of P₂O₅ conversions, and Mg, Mn and aluminum into 10 - 600 mg/m² to obtain advanced conductivity and spot welding nature with corrosion resistance. This sum total coating weight has the insufficient corrosion resistance of less than two 6 mg/m, and on the other hand, if sum total coating weight exceeds 1000 mg/m², the very advanced conductivity and spot welding nature which are considered as a request will not be obtained.

[0064] Next, the organic coat formed in the upper part of the above-mentioned multiple oxide coat as the 2nd layer coat is explained. In this invention, the organic coat formed in the upper part of a multiple oxide coat A resultant with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen (X), The rust-proofing addition component of either of following (a) - (f) which is the self-repair nature manifestation matter (Y), (a) calcium ion-exchange silica and a phosphate (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate, a silicon oxide (c) lime compound, and a silicon oxide (d) lime compound, Phosphate and silicon oxide (e) molybdate (f) triazoles The rust-proofing addition component (Y) which blended other components with one or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams or the above (e), and/or (f) is included. Furthermore, the thickness with which solid lubricant (Z) was blended if needed is the organic coat which is 0.1-5 micrometers.

[0065] If it is resin which it can react with the active hydrogen content compound (B) with which a part or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen as a class of coat formation organic resin (A), and an active hydrogen content compound (B) can combine with coat formation organic resin by reactions, such as, addition and condensation, and can form a coat appropriately, there will be no special constraint. As this coat formation organic resin (A), an addition product or a condensate of an epoxy resin, a modified epoxy resin, polyurethane resin, polyester resin, alkyd resin, the acrylic copolymer resin, a polybutadiene resin, phenol resin, and these resin etc. can be mentioned, it is independent in one of sorts of these, or two or more sorts can be mixed and used, for example.

[0066] Moreover, as coat formation organic resin (A), the epoxy group content resin (D) which contains an epoxy group in resin from points, such as reactivity, an ease of a reaction, and anti-corrosiveness, is especially desirable. It reacts with the active hydrogen content compound (B) with which a part or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen as this epoxy group content resin (D). An active hydrogen content compound (B) can combine with coat formation organic resin by reactions, such as addition and condensation. And if it is resin which can form a coat appropriately, there will be no special constraint. For example, an epoxy resin, a modified epoxy resin, an epoxy group content monomer and copolymerized acrylic copolymer resin, An addition product or a condensate of the polybutadiene resin which has an epoxy group, the polyurethane resin which has an epoxy group, and these resin etc. can be mentioned, it is independent, or two or more sorts can be mixed and one sort of these epoxy group content resin can be used.

[0067] Moreover, an epoxy resin and especially a modified epoxy resin are suitable from the adhesion on the front face of plating, and a corrosion resistance point also in these epoxy group content resin (D). Moreover, also in it, the thermosetting epoxy resin and thermosetting modified epoxy resin which have the cutoff nature which was excellent to corrosion factors, such as oxygen, are the optimal, and it is advantageous especially when making coating weight of a coat into a low, in order to obtain especially advanced conductivity and spot welding nature.

[0068] Make polyphenol, such as bisphenol A, Bisphenol F, and a novolak mold phenol, and epihalohydrin, such as epichlorohydrin, react, and come to introduce a glycidyl group, or polyphenol is made to react to this glycidyl group installation resultant further as the above-mentioned epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, an alicycle group epoxy resin, etc. are mentioned to the aromatic series epoxy resin and pan which make molecular weight come to increase, it is independent about these one

sort, or two or more sorts can be mixed and used. When it needs film-forming [in low temperature], it is suitable for especially these epoxy resins that number average molecular weight is 1500 or more.

[0069] The epoxy acrylate resin which denaturalized of the polymerization nature partial saturation monomer component containing epoxy ester resin, an acrylic acid, or a methacrylic acid etc. to which could mention the resin which made various modifiers react to the epoxy group or hydroxyl group in the above-mentioned epoxy resin as the above-mentioned modified epoxy resin, for example, the drying-oil fatty acid was made to react, the urethane modified epoxy resin to which the isocyanate compound was made to react can be illustrated.

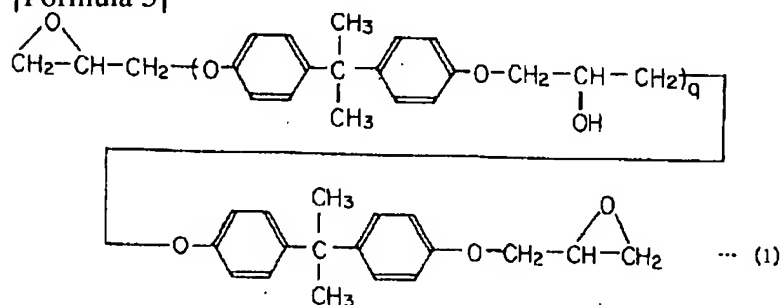
[0070] The resin which compounded the polymerization nature partial saturation monomer component which makes indispensable the above-mentioned epoxy group content monomer, the partial saturation monomer which has an epoxy group as copolymerized acrylic copolymer resin, acrylic ester, or methacrylic ester by the solution polymerization method, the emulsion polymerization method, or the suspension-polymerization method can be mentioned.

[0071] As the above-mentioned polymerization nature partial saturation monomer component, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-, iso-, or tert-butyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, C1 - 24 alkyl ester of acrylic acids, such as DESHIRU (meta) acrylate and lauryl (meta) acrylate, or a methacrylic acid; An acrylic acid, A methacrylic acid, styrene, vinyltoluene, acrylamide, acrylonitrile, C1 - 4 alkyl-ether ghost; N of N-methylol(metha)acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide, N-diethylamino ethyl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0072] Moreover, as a partial saturation monomer which has an epoxy group, if glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 3, and 4-epoxycyclohexylmethyl (meta) acrylate etc. has an epoxy group and a polymerization nature partial saturation radical, there will be no special constraint. Moreover, this epoxy group content monomer and the copolymerized acrylic copolymer resin can also be used as the resin denatured with polyester resin, an epoxy resin, phenol resin, etc.

[0073] Especially a desirable thing is resin which has the chemical structure shown in following the (1) type which is the resultant of bisphenol A and epihalohydrin as said epoxy resin, and since especially this epoxy resin is excellent in corrosion resistance, it is desirable.

[Formula 3]



(q : 0 ~ 50)

The manufacturing method of such a bisphenol A mold epoxy resin is widely known in this industry. moreover, the above-mentioned chemical structure type -- setting -- q -- 0-50 -- desirable -- 1-40 -- it is 2-20 especially preferably. In addition, coat formation organic resin (A) may be organic solvent dissolution mold, organic solvent distributed-process-input-output-equipment, aqueous solution type, and moisture powder type any.

[0074] At this invention, it aims at giving a hydrazine derivative into the molecule of coat formation organic resin (A), and, for this reason, some active hydrogen content compounds [at least] (B) (preferably all) need to be the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen.

[0075] Although a thing as shown below as that epoxy group and an active hydrogen content compound (B) which reacts can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used when coat formation organic resin (A) is epoxy group content resin, it is required to be the hydrazine derivative

with which some active hydrogen content compounds [at least] (B) (preferably all) have active hydrogen also in this case.

- The 4th class chlorination agent which is the mixture of the hydrazine derivative or tertiary amine which does not have hydrogen halide and alcohols, such as an organic acid, hydrogen chlorides, etc., such as an amine compound and ammonia of the 1st class which has the hydrazine derivative and active hydrogen which has active hydrogen, or the 2nd class, and a carboxylic acid, and thiols and active hydrogen, and an acid [0076] As a hydrazine derivative (C) which has said active hydrogen, the following can be mentioned, for example.

** Hydrazide compounds, such as KARUBO hydrazide, propionic-acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, adipic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecanoic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, thio KARUBO hydrazide, 4, and 4'-oxybis benzene sulfonylhydrazide, a benzophenone hydrazone, and amino polyacrylamide;

** Pyrazole compounds, such as a pyrazole, 3, 5-dimethylpyrazol, a 3-methyl-5-pyrazolone, and 3-amino-5-methyl pyrazole;

[0077] ** 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 4-amino - 1, 2, 4-triazole, 3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 2, 3-dihydro-3-oxo-- 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, 1-hydroxy benzotriazol (one hydrate), 6-methyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 6-phenyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 5-hydroxy-7-methyl - Triazole compounds, such as 1, 3, and 8-TORIAZA indolizine;

[0078] ** 5-phenyl - 1, 2, 3, 4-tetrazole, 5-mercapto-1-phenyl - Tetrazole compounds, such as 1, 2, 3, and 4-tetrazole;

** 5-amino-2-mercapto - Thiadiazole compounds, such as 1, 3, 4-thiadiazole, and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole;

** Pyridazine compounds, such as maleic hydrazide, 6-methyl-3-pyridazone, 4, 5-dichloro-3-pyridazone, 4, 5-dibromo-3-pyridazone, the 6-methyl -4, and 5-dihydro-3-pyridazone [0079] Moreover, especially the pyrazole compound and triazole compound that have the cyclic structure of a five-membered ring or six membered-rings, and have a nitrogen atom in cyclic structure also in these are suitable. These hydrazine derivatives are independent in one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0080] As an example of representation of the amine compound which has the above-mentioned active hydrogen which can be used as some active hydrogen content compounds (B), the following can be mentioned, for example.

** Compound which was made to carry out the pyrogenetic reaction of the 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as diethylenetriamine, hydroxyethylamino ethylamine, ethylamino ethylamine, and methylamino propylamine, and the one or more 1st class amino groups to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of about 100-230 degrees C, and denaturalized to aldimine, ketimine, oxazoline, or imidazoline;

[0081] ** The 2nd class monoamines, such as diethylamine, diethanolamine, and G n- or -iso-propanolamine, N-methylethanol amine, and N-ethyl ethanolamine;

** Secondary amine content compound which was made to add mono-alkanolamine like monoethanolamine, and dialkyl (meta) acrylamide by the Michael addition reaction, and was obtained;

** Compound which denaturalized the 1st class amino group of alkanolamines, such as monoethanolamine, a neo pentanol amine, 2-amino propanol, 3-amino propanol, and 2-hydroxy-2' (amino propoxy) ethyl ether, to ketimine;

[0082] Since the hydrazine derivative or tertiary amine in which the above-mentioned 4th class chlorination agent which can be used as some active hydrogen content compounds (B) does not have active hydrogen does not have an epoxy group and reactivity in itself, in order to enable an epoxy group and the reaction of these, it is taken as mixture with an acid. The 4th class chlorination agent reacts with an epoxy group under existence of water if needed, and forms epoxy group content resin and the 4th class salt.

[0083] Any of inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid and a lactic acid, and a hydrochloric acid, are sufficient as the acid used in order to obtain the 4th class chlorination agent. Moreover, 3,6-dichloro pyridazine etc. can be mentioned as a hydrazine derivative which does not have

active hydrogen used in order to obtain the 4th class chlorination agent, and dimethylethanolamine, triethylamine, a trimethylamine, a triisopropyl amine, methyldiethanolamine, etc. can be mentioned as tertiary amine, for example.

[0084] The resultant (X) with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen makes coat formation organic resin (A) and 10-300 degrees C (B) of active hydrogen content compounds react at 50-150 degrees C preferably for about 1 to 8 hours, and is acquired.

[0085] This reaction may be performed by adding an organic solvent, and especially the class of organic solvent to be used is not limited. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Ketones, such as a dibutyl ketone and a cyclohexanone; Ethanol, a butanol, 2-ethylhexyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The ethylene glycol mono-hexyl ether, propylene glycol, Propylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol, Alcohols and ether containing hydroxyl groups, such as diethylene glycol monoethyl ether and the diethylene-glycol monobutyl ether; Ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, etc. can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used. Moreover, from fields, such as solubility with an epoxy resin, and a paint film plasticity, especially the solvent of a ketone system or an ether system is desirable in these.

[0086] As for the rate of a compounding ratio with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, it is desirable at a rate of solid content 0.5 - 20 weight section and to make an active hydrogen content compound (B) into 1.0 - 10 weight section preferably especially to the coat formation organic (resin A) 100 weight section.

[0087] moreover, when coat formation organic resin (A) is epoxy group content resin (D) The rate of a compounding ratio of epoxy group content resin (D) and an active hydrogen content compound (B) the ratio [active hydrogen of the number of the active hydrogen radicals of an active hydrogen content compound (B), and the number of the epoxy groups of epoxy group content resin (D) -- the base -- number of /epoxy groups] -- 0.01-10 -- it is more preferably appropriate from points, such as corrosion resistance, 0.1-8, and to be referred to as 0.2-4 still more preferably.

[0088] moreover, the rate of a hydrazine derivative (C) of having active hydrogen in an active hydrogen content compound (B) -- 10 - 100-mol % -- more -- desirable -- 30 - 100-mol % and a pan -- it is appropriate to consider as 40 - 100-mol % preferably. The rate of a hydrazine derivative (C) of having active hydrogen cannot give rust-proofing function sufficient less than [10 mol %] for an organic coat, but the rust-proofing effectiveness acquired becomes practically equal with the case where coat formation organic resin and a hydrazine derivative are used having only mixed.

[0089] In order to form precise barrier layer anodic oxide coating in this invention, it is desirable to blend a curing agent into a resin constituent and to carry out heat hardening of the organic coat. As the hardening approach in the case of forming a resin constituent coat (1) The hardening approach of using the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin, (2) Melamine, The etherification reaction between the hydroxyl groups in the alkyl ether-ized amino resin which makes the monohydric alcohol of carbon numbers 1-5 come to react to some or all of a methylol compound that makes formaldehyde come to react to one or more sorts chosen from a urea and benzoguanamine, and base resin Although hardening approach ** to be used is suitable, especially the thing for which the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin is made into a main reaction is suitable.

[0090] The poly isocyanate compound used by the hardening approach of the above (1) is a compound which carried out the partial reaction of the aliphatic series and the alicycle group (heterocycle is included) who have at least two isocyanate radicals in 1 molecule, aromatic series isocyanate compounds, or those compounds with polyhydric alcohol. As such a poly isocyanate compound, the following can be illustrated, for example.

** m- or p-phenylene diisocyanate, 2, and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, o- or p-xylylene diisocyanate,

hexamethylene di-isocyanate, dimer acid diisocyanate, isophorone diisocyanate [0091] ** the compound of the above-mentioned ** -- independent or the compound with which it is the resultant of those mixture and polyhydric alcohol (tetravalent alcohol [, such as trihydric alcohol; pentaerythritol], such as dihydric alcohol; glycerols, such as ethylene glycol and propylene glycol, and trimethylol propane; 6 ** alcohol, such as a sorbitol and dipentaerythritol etc.), and at least two isocyanates remain in 1 molecule - the poly isocyanate compound of these is independent about one sort, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0092] moreover, as a protective agent (block agent) of the poly isocyanate compound For example, ** methanol, ethanol, propanol, a butanol, The mono-ether of aliphatic series monoalcohol ** ethylene glycol, such as octyl alcohol, and/or a diethylene glycol, For example, mono-ether ** phenols, such as methyl, ethyl, propyl (n-, iso), and butyl (n-, iso, sec), By being able to use oximes, such as aromatic alcohol ** aceto oximes, such as cresol, and methyl ethyl ketone oxime, etc., and making these one sort or two sorts or more, and said poly isocyanate compounds react The poly isocyanate compound protected by stability under ordinary temperature at least can be obtained.

[0093] It is appropriate (A)/(E) = 95 / 5 - 55/45 (weight ratio of a nonvolatile matter), and to blend such a poly isocyanate compound (E) preferably to coat formation organic resin (A) at a rate of (A)/(E) = 90 / 10 - 65/35 as a curing agent. There is absorptivity in the poly isocyanate compound, and if this is blended exceeding (A)/(E) = 55/45, the adhesion of an organic coat will be degraded. Furthermore, when finishing paint is performed on an organic coat, the unreacted poly isocyanate compound will move into a paint film, and it will cause hardening inhibition and poor adhesion of a paint film. As for the loadings of such a viewpoint to the poly isocyanate compound (E), it is desirable to carry out to or less (A)/(E) = 55/45.

[0094] In addition, although coat formation organic resin (A) fully constructs a bridge by addition of the above cross linking agents (curing agent), in order to increase low-temperature cross-linking further, it is desirable to use a well-known hardening accelerator catalyst. As this hardening accelerator catalyst, N-ethyl morpholine, a dibutyl tin JIRAU rate, naphthenic-acid cobalt, the 1st tin of chlorination, zinc naphthenate, a bismuth nitrate, etc. can be used, for example. Moreover, when using epoxy group content resin, for example for coat formation organic resin (A), resin, such as a well-known acrylic, alkyd, and polyester, can also be mixed and used with epoxy group content resin with an eye on some improvement in physical properties, such as adhesion.

[0095] The rust-proofing addition component of either of following (a) - (f) which is the self-repair nature manifestation matter in an organic coat in this invention (Y), (a) calcium ion-exchange silica and a phosphate (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate, a silicon oxide (c) lime compound, and a silicon oxide (d) lime compound, The rust-proofing addition component (Y) which blended other components with one or more sorts of organic compounds chosen from phosphate and silicon oxide (e) molybdate (f) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams or the above (e), and/or (f) is added. These components (a) It is as having described the corrosion prevention device by - (f) previously.

[0096] The above-mentioned component (a) and calcium ion-exchange silica contained in (b) are what fixed calcium ion to the front face of porosity silica gel powder, and calcium ion is emitted under corrosive environment and it forms precipitation membrane. Although the thing of arbitration can be used as a calcium ion-exchange silica, the thing 4 micrometers or less of mean particle diameter is desirably desirable, for example, it can use 6 micrometers or less of things whose mean particle diameter is 2-4 micrometers. If the mean particle diameter of calcium ion-exchange silica exceeds 6 micrometers, while corrosion resistance will fall, the distributed stability in the inside of a coating constituent falls.

[0097] As for calcium concentration in calcium ion-exchange silica, it is desirable more than 1wt% and that it is 2 - 8wt% desirably. Less than [1wt%], the rust-proofing effectiveness according [calcium concentration] to calcium emission is not fully acquired. In addition, it is not limited about the surface area of calcium ion-exchange silica, pH, and especially oil absorption.

[0098] As above calcium ion-exchange silicas It is SHIELDEX C303 (the mean particle diameter of 2.5-3.5 micrometers) made from W.R.Grace&Co. at a trade name. calcium concentration 3wt%, SHIELDEX AC3 (the mean particle diameter of 2.3-3.1 micrometers) calcium concentration 6wt%,

SHIELDEX AC5 (the mean particle diameter of 3.8-5.2 micrometers) SHIELDEX made from Fuji SHIRISHIA Chemistry (mean-particle-diameter [of 3 micrometers], calcium concentration 6 - 8wt%), SHIELDEX SY710 (mean-particle-diameter [of 2.2-2.5 micrometers], calcium concentration 6.6 - 7.5wt%), etc. can be used calcium concentration 6wt%.

[0099] The phosphate contained in the above-mentioned component (a), (b), and (d) contains the salt of all classes, such as simple salt and double salt. Moreover, limitation may not be in the metal cation which constitutes it, and which metal cations, such as phosphoric-acid zinc, magnesium phosphate, calcium phosphate, and aluminium phosphate, are sufficient. Moreover, there is no limitation in whenever [frame / of phosphoric-acid ion /, or condensation] etc., any of normal salt, 2 hydrogen salt, 1 hydrogen salt, or phosphite are sufficient, and normal salt contains all condensed phosphates, such as a polyphosphate besides an orthophosphate, further.

[0100] Any of a calcium oxide, a calcium hydroxide, and a calcium salt are sufficient as the above-mentioned component (c) and the lime compound contained in (d), and these one sort or two sorts or more can be used for it. Moreover, a peach is good using the double salt containing cations other than calcium, such as calcium phosphate and zinc besides the simple salt which especially a limit does not have in the class of calcium salt, either, and contains only calcium as cations, such as a calcium silicate, a calcium carbonate, and calcium phosphate, and calcium phosphate magnesium, and calcium.

[0101] Any of colloidal silica and a dry type silica are sufficient as the silicon oxide contained in the above-mentioned component (b), (c), and (d). As colloidal silica, in using drainage system coat formation resin as the base By the trade name, for example, the Snow tex O by Nissan Chemical Industries, Ltd., Snow tex N The Snow tex 20, the Snow tex 30, the Snow tex 40, the Snow tex C the Snow tex S and a catalyst -- formation -- Industry -- KATAROIDOS of make, KATAROIDO SI-350, KATAROIDO SI-40, and KATAROIDO SA -- KATAROIDO SN, ADERAITO AT-20-50 by Asahi Denka Kogyo K.K., ADERAITO AT-20N, ADERAITO AT-300, ADERAITO AT-300S, ADERAITOAT20Q, etc. can be used.

[0102] moreover, in using solvent system coat formation resin as the base By the trade name, for example, ORGANO silica sol MA-ST-M by Nissan Chemical Industries, Ltd., ORGANO silica sol IPA-ST, ORGANO silica sol EG-ST, ORGANO silica sol E-ST-ZL, ORGANO silica sol NPC-ST, ORGANO silica sol DMAC-ST, ORGANO silica sol DMAC-ST-ZL, ORGANO silica sol XBA-ST, ORGANO silica sol MIBK-ST, a catalyst -- formation -- Industry -- OSCAL-1132 of make, OSCAL-1232, and OSCAL- 1332, OSCAL-1432, OSCAL-1532, OSCAL-1632, OSCAL-1722, etc. can be used.

[0103] Especially an organic solvent distributed silica sol is excellent in dispersibility, and excels fumed silica in corrosion resistance. Moreover, as fumed silica, AEROSIL R971, AEROSIL R812, AEROSIL R811, AEROSIL R974, AEROSIL R202, AEROSILR805 and AEROSIL130 made from Japanese Aerosil, AEROSIL 200, AEROSIL300, AEROSIL 300CF, etc. can be used by the trade name, for example.

[0104] It is thought that a particle silica can control promotion of corrosion by contributing to generation of the corrosion product of precise and stable zinc under corrosive environment, and forming this corrosion product in a plating front face precisely. As for a particle silica, from a corrosion resistance viewpoint, it is desirable that particle diameter uses desirably 5-50nm of 5-20nm of 5-15nm things still more preferably.

[0105] Limitation does not have molybdate of said component (e) in whenever [frame and condensation], for example, alt.molybdate, paramolybdate, metamolybdate, etc. are mentioned. Moreover, as double salt, phosphoric-acid molybdate etc. is mentioned including all salts, such as simple salt and double salt.

[0106] As triazoles, among the organic compounds of the above-mentioned component (f) 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, etc. again as thiols 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol, 2-mercapto Benz imidazole, etc. again as thiadiazole 5-amino-2-mercapto - 1, 3, 4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, etc. again as thiazoles 2-N and N-diethylthio benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole are mentioned for a tetraethylthiuram disulfide etc. as thiurams again, respectively.

[0107] the above-mentioned component (a) -- setting -- the compounding ratio of calcium ion-exchange silica (a1) and phosphate (a2) -- the weight ratio of solid content -- $(a1) / (a2) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. Less than by $1/99$, $(a1)/(a2)$ has few calcium elution volumes, and cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin. On the other hand, if $99/1$ is exceeded, since phosphoric-acid ion required for formation of a protective film to start the calcium and complexation reaction for the calcium of the amount beyond the need to not only be eluted, but will not be supplied enough, corrosion resistance will fall on the contrary.

[0108] In the above-mentioned component (b) $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. the compounding ratio of calcium ion-exchange silica (b1), phosphate (b2), and silicon oxide (b3) -- the weight ratio of solid content -- $(b1) / (b2) + (b3) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. [moreover (b2),] Less than $(b2) 1/99$ and $(b3)$ have few calcium elution volumes and amounts of phosphoric-acid ion less than $1/99$, and $(b1) / (b2) + (b3)$ cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin. When $(b1) / (b2) + (b3)$ exceeds $99/1$, on the other hand, the calcium of the amount beyond the need is not only eluted for formation of a protective film, but Silicon oxide required for making phosphoric-acid ion and calcium required starting the calcium and complexation reaction adsorb is not fully supplied. Moreover, silicon oxide required for making the calcium eluted when $(b2)/(b3)$ exceeded $99/1$ adsorb is not fully supplied, but also when it is any, corrosion resistance will fall on the contrary.

[0109] the above-mentioned component (c) -- setting -- the compounding ratio of a lime compound (c1) and silicon oxide (c2) -- the weight ratio of solid content -- $(c1) / (c2) = 1 - 99 - 99 / 1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. Less than by $1/99$, $(c1)/(c2)$ has few calcium elution volumes, and cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin. On the other hand, if $99/1$ is exceeded, since silicon oxide required for making the calcium the calcium of the amount beyond the need not only being to elute, but adsorb for formation of a protective film will not fully be supplied, corrosion resistance will fall on the contrary.

[0110] In the above-mentioned component (d) $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. the compounding ratio of a lime compound (d1), phosphate (d2), and silicon oxide (d3) -- the weight ratio of solid content -- $(d1) / (d2) + (d3) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $20 / 80 - 80/20$ are still more preferably suitable. Less than $(d2) 1/99$ and $(d3)$ have few calcium elution volumes and amounts of phosphoric-acid ion less than $1/99$, and $(d1) / (d2) + (d3)$ cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin. When $(d1) / (d2) + (d3)$ exceeds $99/1$, on the other hand, the calcium of the amount beyond the need is not only eluted for formation of a protective film, but Silicon oxide required for making phosphoric-acid ion and calcium required starting the calcium and complexation reaction adsorb is not fully supplied. Moreover, silicon oxide required for making the calcium eluted when $(d2)/(d3)$ exceeded $99/1$ adsorb is not fully supplied, but also when it is any, corrosion resistance will fall on the contrary.

[0111] Above-mentioned rust-proofing addition component (a) - (f) forms a protective film in the bottom of corrosive environment, respectively according to the precipitate effectiveness (component (a) in the case of - (d)), the passivation effectiveness (in the case of a component (e)), and an adsorption effect (in the case of a component (f)), as stated previously. The corrosion prevention effectiveness which was extremely excellent in the specific chelate formation resin which is especially base resin in this invention when the self-repair effectiveness by the barrier effectiveness by chelate formation resin and above-mentioned (component a) above-mentioned component (a) - (f) compound-ized by blending either of - (f) is demonstrated.

[0112] moreover, considering the self-repair effectiveness (the protective film formation effectiveness of three types mentioned above) acquired by each component of above-mentioned (a) - (d), (e), and (f) It is desirable to adjust the rust-proofing addition component (Y) of the following combination which carried out compound addition of other components in obtaining more advanced self-repair nature at the above (e) and/or (f) (combination), and the self-repair nature (namely, white-rust-proof) especially, most advanced when it is following (6) and (7) is obtained.

(1) Rust-proofing addition component which blended (e) molybdate, (g) calcium and/or a lime

compound and (h) phosphate, and/or silicon oxide (2) (e) molybdate and rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica [0113] (3) (f) triazoles, thiols, thiadiazole, and thiazoles One or more sorts of the organic compounds, (g) calcium, and/or the lime compounds which are chosen from thiurams, And rust-proofing addition component which blended (h) phosphate and/or silicon oxide (4) (f) triazoles One or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, And rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica (5) Rust-proofing addition component which blended one or more sorts of organic compounds chosen from (e) molybdate and (f) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams [0114] (6) (e) molybdate, (f) triazoles, thiols, One or more sorts of organic compounds chosen from thiadiazole, thiazoles, and thiurams, (g) Calcium and/or a lime compound and (h) phosphate, and/or silicon oxide, Blended rust-proofing addition component (7) (e) molybdate and (f) triazoles one or more sorts of organic compounds chosen from thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, and the rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica -- here About the lime compound which can be applied, phosphate, silicon oxide, and calcium ion-exchange silica, it is the same as that of what was previously described about the component of (a) - (d).

[0115] In the rust-proofing addition component which blended (e) molybdate, (g) calcium and/or the lime compound and (h) phosphate, and/or silicon oxide of the above (1) 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. the compounding ratio of these (e), (g), and (h) -- the weight ratio of solid content -- $(e)/(g)+(h) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $(g)/(h) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. [moreover,]

[0116] Here, the effectiveness by $(e)/(g)+(h)$ compounding less than $1/99$ and then different self-repair effectiveness by exceeding $99/1$ is not fully acquired. Moreover, if $(g)/(h)$ has few calcium elution volumes, and cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin less than by $1/99$ but $99/1$ is exceeded on the other hand Since silicon oxide required for making phosphoric-acid ion and calcium required starting the calcium and complexation reaction the calcium of the amount beyond the need not only being eluted, but adsorb for formation of a protective film is not fully supplied, sufficient self-repair effectiveness is not acquired.

[0117] the rust-proofing addition component which blended (e) molybdate of the above (2), and (i) calcium ion-exchange silica -- setting -- the compounding ratio of (e) and (i) -- the weight ratio of solid content -- $(e)/(i) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. Here, the effectiveness by $(e)/(i)$ compounding less than $1/99$ and then different self-repair effectiveness by exceeding $99/1$ is not fully acquired.

[0118] (f) triazoles of the above (3), thiols, and thiadiazole In the rust-proofing addition component which blended one or more sorts chosen from thiazoles and thiurams of an organic compound, (g) calcium and/or lime compounds and (h) phosphate, and/or silicon oxide 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. the compounding ratio of these (f), (g), and (h) -- the weight ratio of solid content -- $(f)/(g)+(h) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- $(g)/(h) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. [moreover,]

[0119] Here, the effectiveness by $(f)/(g)+(h)$ compounding less than $1/99$ and then different self-repair effectiveness by exceeding $99/1$ is not fully acquired. Moreover, if $(g)/(h)$ has few calcium elution volumes, and cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin less than by $1/99$ but $99/1$ is exceeded on the other hand Since silicon oxide required for making phosphoric-acid ion and calcium required starting the calcium and complexation reaction the calcium of the amount beyond the need not only being eluted, but adsorb for formation of a protective film is not fully supplied, sufficient self-repair effectiveness is not acquired.

[0120] In the rust-proofing addition component which blended one or more sorts of organic compounds chosen from (f) triazoles of the above (4), thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, and (i) calcium ion-exchange silica (f) -- and the compounding ratio of (i) -- the weight ratio of solid content -- $(f)/(i) = 1 / 99 - 99/1$ -- desirable -- $10 / 90 - 90/10$ -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. Here, the effectiveness by $(f)/(i)$ compounding less than $1/99$ and then different self-repair effectiveness by exceeding $99/1$ is not fully acquired.

[0121] In the rust-proofing addition component which blended one or more sorts of organic compounds chosen from (e) molybdate of the above (5) and (f) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams (e) -- and the compounding ratio of (f) -- the weight ratio of solid content -- (e)/(f) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. Here, the effectiveness by (e)/(f) compounding less than 1/99 and then different self-repair effectiveness by exceeding 99/1 is not fully acquired.

[0122] (e) molybdate of the above (6), (f) triazoles, thiols, In the rust-proofing addition component which blended one or more sorts chosen from thiadiazole, thiazoles, and thiurams of an organic compound, (g) calcium and/or lime compounds and (h) phosphate, and/or silicon oxide 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. the compounding ratio of these (e), (f), (g), and (h) -- the weight ratio of solid content -- (e)/(f) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. (e) -- /(g)+(h) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. (f) -- /(g)+(h) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- (g) -- /(h) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable.

[0123] Here, the effectiveness by (e)/(f) and (e)/(g)+(h) and (f)/(g)+(h) compounding less than 1/99 and then different self-repair effectiveness by exceeding 99/1, respectively is not fully acquired. Moreover, if (g)/(h) has few calcium elution volumes, and cannot form only the protective film which blocks a corrosion origin less than by 1/99 but 99/1 is exceeded on the other hand Since silicon oxide required for making phosphoric-acid ion and calcium required starting the calcium and complexation reaction the calcium of the amount beyond the need not only being eluted, but adsorb for formation of a protective film is not fully supplied, sufficient self-repair effectiveness is not acquired.

[0124] (e) molybdate of the above (7), (f) triazoles, thiols, In one or more sorts of organic compounds chosen from thiadiazole, thiazoles, and thiurams, and the rust-proofing addition component which blended (i) calcium ion-exchange silica 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. the compounding ratio of these (e), (f), and (i) -- the weight ratio of solid content -- (e)/(f) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. (e) -- /(i) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- (f) -- /(i) = 1 / 99 - 99/1 -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 -- 20 / 80 - 80/20 are still more preferably suitable. Here, the effectiveness by (e)/(f) and (e)/(i) and (f)/(i) compounding less than 1/99 and then different self-repair effectiveness by exceeding 99/1, respectively is not fully acquired.

[0125] Loadings (the above-mentioned component (a) either of - (f)) of the above-mentioned rust-proofing addition component (Y) in the inside of an organic resin coat Or the loadings of the sum total of the self-repair nature manifestation matter which carried out compound addition of other components to the above (e) and/or (f) As opposed to the (Resultant X) (resultant with active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), part, or all compounds consist of hydrazine derivative (C) which has active hydrogen) 100 weight section (solid content) which is a resin constituent for coat formation The 1 - 100 weight section (solid content), desirable -- 5 - 80 weight section (solid content) -- it considers as 10 - 50 weight section (solid content) still more preferably. The corrosion-resistant improvement effectiveness has the small loadings of a rust-proofing addition component (Y) in under 1 weight section. On the other hand, if loadings exceed the 100 weight sections, since corrosion resistance will fall, it is not desirable.

[0126] Into an organic coat, it adds to the above-mentioned rust-proofing addition component. Moreover, as a corrosion inhibitor other oxide particles (for example, an aluminum oxide and a zirconium dioxide --) Molybdophosphate, such as titanium oxide, cerium oxide, and antimony oxide A (molybdophosphoric acid aluminum etc. and organic phosphorus) acid and its salt [for example,] for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, and phosphonate -- And these metal salts, an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, etc. can add one sort, such as organic inhibitor (for example, a hydrazine derivative, thiol compounds, dithiocarbamate, etc.), or two sorts or more.

[0127] Into an organic coat, further, if needed, solid lubricant (Z) can be blended in order to raise the workability of a coat. As solid lubricant (Z) applicable to this invention, the following is mentioned and these one sort or two sorts or more can be used, for example. .

(1) The Pori polyvinyl fluoride, the (2) fluoro-resin particle:, for example, poly fluoro ethylene resin, (Pori polytetrafluoroethylene resin etc.), such as polyolefine wax and paraffin wax:, for example, polyethylene wax, synthetic paraffin, native paraffin, micro wax, and a chlorinated hydrocarbon, polyvinylidene fluoride resin [0128], etc. moreover -- in addition, a fatty-acid amide system compound (for example, octadecanamide --) A palmitic-acid amide, methylenebisstearamide, ethylene-bis-stearamide, Oleic amide, an ESHIRU acid amide, an alkylene screw fatty-acid amide, etc., metal soap (for example, calcium stearate and lead stearate --) One sort, such as metallic sulfide (for example, molybdenum disulfide, tungsten disulfide, etc.), graphite, and graphites fluoride, such as lauric-acid calcium and palmitic-acid calcium, boron nitride, a polyalkylene glycol, and an alkali-metal sulfate, or two sorts or more may be used.

[0129] Also in the above solid lubricant, polyethylene wax and a fluoro-resin particle (even inside Pori polytetrafluoroethylene resin particle) are suitable especially. as polyethylene wax -- auction dust by Hoechst A.G. for example 9615A and auction dust 3715 and auction dust 3620 and auction dust 3910 and Mitsuhiro -- Formation -- Sun Wacks of make 131-P and Sun Wacks CHEMIPEARL made from 161-P and Mitsui Petrochemistry W-100 and CHEMIPEARL W-200, CHEMIPEARL W-500, and CHEMIPEARL W-800 and CHEMIPEARL W-950 etc. can be used.

[0130] Moreover, as a fluoro-resin particle, a tetrafluoroethylene particle is the most desirable, for example, it is RUBURON by Daikin Industries, LTD. L-2, RUBURON L-5, Mitsui and 1200 by E. I. du Pont de Nemours & Co., Fluon dispersion by Asahi-ICI Fluoropolymers Co., Ltd. AD1, Fluon dispersion AD2, Fluon L141J, Fluon L150J, Fluon L155J etc. are suitable. [MP1100 and MP1200] Moreover, the lubrication effectiveness which was excellent with especially concomitant use of a polyolefine wax and a tetrafluoroethylene particle is expectable in these.

[0131] the (Resultant X) (resultant with active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), part, or all compounds consist of hydrazine derivative (C) which has active hydrogen) 100 weight section (solid content) whose loadings of the solid lubricant (Z) in the inside of an organic coat are a resin constituent for coat formation -- receiving -- 1 - 80 weight section (solid content) -- it considers as 3 - 40 weight section (solid content) preferably. The lubrication effectiveness is deficient in the loadings of solid lubricant (Z) in under 1 weight section, and since paintwork will fall on the other hand if loadings exceed 80 weight sections, it is not desirable.

[0132] The organic coat which the organic covering steel plate of this invention has uses as a principal component a resultant (X) and a (resin constituent) with the active hydrogen content compound (B) with which coat formation organic resin (A), a part, or all compounds usually consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen. (a) calcium ion-exchange silica and phosphate which are the self-repair nature manifestation matter at this, (b) calcium ion-exchange silica, phosphate and silicon oxide, the (c) lime compound, and silicon oxide, (d) A lime compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate, (f) Triazoles, thiols, thiadiazole, and thiazoles one or more sorts of organic compounds chosen from thiurams, and **, although the rust-proofing addition component (Y) which carried out compound addition of other components is blended with inner either or the above (e), and/or (f) and solid lubricant (Z), a curing agent, etc. are added if needed further -- the need -- responding -- as an additive -- an organic color pigment (for example, a condensed multi-ring system organic pigment --) coloring colors (for example, organic solvent fusibility azo dye --), such as a phthalocyanine system organic pigment Inorganic pigments, such as a water-soluble azo metal color (for example, titanium oxide etc.), chelating agents (for example, thiol etc.) and a conductive pigment (for example, zinc --) Metal powder, such as aluminum and nickel, Lynn-ized iron, antimony dope mold tin oxide, etc. can add one sort, such as coupling agents (for example, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc.) and a melamine cyanuric acid addition product, or two sorts or more.

[0133] Moreover, the coating constituent containing the above-mentioned principal component and an addition component for coat formation usually contains a solvent (an organic solvent and/or water), and a neutralizer etc. is added further if needed. If it can dissolve or distribute and the resultant (X) of the above-mentioned coat formation organic resin (A) and an active hydrogen content compound (B) can be adjusted as a coating constituent as the above-mentioned organic solvent, there is no special constraint,

for example, the various organic solvents illustrated previously can be used. The above-mentioned neutralizer is blended if needed, in order to neutralize and aqueous-ize coat formation organic resin (A), and when coat formation organic resin (A) is cationic resin, acids, such as an acetic acid, a lactic acid, and formic acid, can be used for it as a neutralizer.

[0134] An organic coat which was described above is formed in the upper part of the above-mentioned multiple oxide coat. The desiccation thickness of an organic coat sets preferably 0.3-3-micrometer 0.1-5 micrometers to 0.5-2 micrometers still more preferably. The thickness of an organic coat has the insufficient corrosion resistance of less than 0.1 micrometers, and on the other hand, if thickness exceeds 5 micrometers, conductivity and workability will fall. Moreover, it is appropriate to make coating weight of an organic coat into two or more 0.15 g/m and less than two 0.5 g/m preferably two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m to obtain advanced conductivity and spot welding nature with corrosion resistance. The coating weight of an organic coat has the insufficient corrosion resistance of less than two 0.1 g/m, and, on the other hand, the very advanced conductivity and spot welding nature which coating weight considers as a request in two or more 0.5 g/m are not obtained.

[0135] the multiple oxide coat (a component (alpha), the component (beta) in the amount of P2O5 conversions, and Mg --) with which are satisfied of this invention conditions which become a galvanized steel sheet from the constituent for the 1st layer coats of No.1 of Table 2 and 3 on a front face Sum total coating weight of the component (gamma) in the amount of metal conversions of Mn and aluminum : 359 mg/m² is formed. About the organic covering steel plate in which the organic coat which consists of a constituent for coats which carried out 15 weight sections combination of the rust-proofing addition component of No.15 of Table 5 to the solid content 100 weight section of the resin constituent for the 2nd layer coats of No.1 of Table 4 (base resin: thermosetting epoxy resin) was formed in the upper part The result of having investigated the relation of the coating weight of an organic coat and conductivity same with drawing 2 for the result of having investigated the relation between the coating weight of an organic coat and spot welding nature for the result of having investigated the relation between the coating weight of an organic coat and corrosion resistance, as well as drawing 1 is shown in drawing 3 , respectively. In addition, corrosion resistance performed the compound corrosion test (CCT) which evaluated white-rust-proof in [the example 1], and evaluated it by the same valuation basis as [an example 1] based on the rate of white rust generating area after 20 cycles. Moreover, the trial same about spot welding nature and conductivity as [an example 2] was performed, and the same valuation basis estimated.

[0136] According to drawing 1 , corrosion resistance to the extent that the coating weight of an organic coat increases improves, and by making coating weight into two or more 0.15 g/m preferably two or more 0.1 g/m shows that good corrosion resistance is acquired. On the other hand, if the coating weight of an organic coat becomes two or more 0.5 g/m according to drawing 2 , spot welding nature (spot continuation RBI nature) will fall rapidly, and conductivity is also known by getting worse rapidly when the coating weight of an organic coat becomes two or more 0.5 g/m according to drawing 3 . In order to obtain the outstanding corrosion resistance, especially advanced conductivity, and spot welding nature from the above reason, it is appropriate to make coating weight of an organic coat into two or more 0.15 g/m and less than two 0.5 g/m preferably two or more 0.1 g/m and less than two 0.5 g/m.

[0137] Next, the manufacture approach of the organic covering steel plate of this invention is explained. After the organic covering steel plate of this invention processes the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate with the processing liquid containing the constituent of the multiple oxide coat mentioned above (processing liquid is applied), Carry out stoving and a resultant (X) with the active hydrogen content compound (B) with which the coat formation organic resin (A) mentioned above, a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen subsequently to the upper layer is included (it considers as a principal component preferably). To this, (a) calcium ion-exchange silica and phosphate, (b) calcium ion-exchange silica, Phosphate and silicon oxide, the (c) lime compound, and silicon oxide, (d) A lime compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate, (f) Triazoles, thiols, thiadiazole, and thiazoles one or more sorts of organic compounds chosen from thiurams, and ** -- inner either Or it is manufactured by applying and

carrying out stoving of the coating constituent with which the rust-proofing addition component (Y) which carried out compound addition of other components was added by the above (e) and/or (f), and solid lubricant (Z) etc. was added further if needed. In addition, in order that the front face of a plating steel plate may carry out alkaline-degreasing processing if needed and may raise adhesion and corrosion resistance further before it applies the above-mentioned processing liquid, it can pretreat surface control processing etc.

[0138] In order to process the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate with processing liquid and to form a multiple oxide coat (**) -- an oxide particle and (**) -- a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound, and Mg (Ha) -- The metal ion of the either Mn or the aluminum, the water-soluble ion containing at least one sort in said metal, One or more sorts chosen from the groups which consist of a compound containing at least one sort in said metal, and a conjugated compound containing at least one sort in said metal, It contains, and processes with the processing liquid (water solution) which added each addition component (an organic resinous principle, an iron-group metal ion, a corrosion inhibitor, other additives) further mentioned above if needed, and an appropriate thing [carrying out afterbaking desiccation] is desirable.

[0139] here -- as the above-mentioned processing liquid -- the mol concentration of said addition component (**), the sum total mol concentration of 2OP5 conversion of said addition component (**), and the sum total mol concentration of the amount conversion of metals of said metal of said addition component (Ha) -- mole-ratio (**) -- $/(Ha) = 0.1-20$ and the processing liquid adjusted so that 0.1-10, and a mole ratio (Ha) / (b) $= 0.1-1.5$ might be satisfied preferably are used. said mole-ratio (**) -- if / (Ha) is not fully obtained less than by 0.1 but the addition effectiveness of an oxide particle exceeds 20 on the other hand, an oxide particle will check the eburnation of a coat. Moreover, effectiveness is not fully acquired for the above-mentioned mole ratio (Ha)/(b) by addition of metal components, such as Mg, less than by 0.1, but on the other hand, if 1.5 is exceeded, processing liquid ammonia quality will fall.

[0140] As an oxide particle which is addition component (**), silicon oxide (SiO₂ particle) is the most desirable. This silicon oxide can use a commercial silica sol, water-dispersion silicic-acid oligomer, etc. in processing liquid that what is necessary is just a stable water-dispersion silica particle. However, as for fluorides, such as a hexafluorosilicic acid, corrosive is strong, and since the effect on the body is also large, it is desirable [fluorides] not to use it from viewpoints, such as effect on work environment. the addition (in the case of silicon oxide, it is an addition as SiO₂ amount) of the oxide particle in the inside of processing liquid -- 0.001-3.0mol/L -- it is preferably appropriate 0.05-1.0mol/L, and to be referred to as 0.1-0.5mol/L still more preferably. Under 0.001 mols / L are not enough as the effectiveness according [the addition of an oxide particle] to addition, and there is an inclination for corrosion resistance to be inferior. On the other hand, if an addition exceeds 3.0 mols / L, the water resisting property of a coat will worsen, and there is an inclination for corrosion resistance to also deteriorate as a result.

[0141] As the phosphoric acid which is addition component (b), and/or a phosphoric-acid compound Polyphosphoric acid, such as orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, and the Tripoli phosphoric acid, metaphosphoric acids, and these mineral salt For example, (the first aluminium phosphate etc. and phosphorous acid), phosphite, The anion produced when compounds of phosphoric-acid content, such as hypophosphorous acid and hypophosphite, dissolve in a water solution, Or the gestalt which exists as complex ion with a metal cation, the gestalt which exists as a free acid, The amount of the phosphoric-acid component in this invention specifies the sum total of all these [which exist in processing liquid] gestalten as 2OP5 conversion including all, such as a gestalt which exists in the state of moisture powder as mineral salt.

[0142] the addition of the phosphoric acid in the inside of processing liquid, and/or a phosphoric-acid compound -- 2OP5 conversion -- 0.001-6.0mol/L -- it is preferably appropriate 0.02-1.0mol/L, and to be referred to as 0.1-0.8mol/L still more preferably. Under 0.001 mols / L are not enough as the effectiveness according [the addition of a phosphoric acid and/or a phosphoric-acid compound] to addition, and there is an inclination for corrosion resistance to be inferior. if an addition, on the other hand, exceeds 6.0 mols / L -- superfluous phosphoric-acid ion -- a humid environment -- setting -- a

plating coat -- reacting -- corrosive environment -- the corrosion of a plating base -- promoting -- discoloration and silverfish -- it becomes the factor of the ** rust generating. Moreover, since the corrosion resistance outstanding multiple oxide can be obtained as addition component (b), it is also effective to use an ammonium phosphate salt. As an ammonium phosphate salt, it is desirable to use one sort, such as monobasic ammonium phosphate and dibasic calcium phosphate, or two sorts or more.

[0143] Although a compound and a conjugated compound are sufficient as an existence-in processing liquid of addition component (Ha) gestalt, in order to acquire the especially excellent corrosion resistance, especially the gestalt of the water-soluble ion with which the metal ion of Mg, Mn, and aluminum or the metal of Mg, Mn, and aluminum is contained is desirable. In addition, in order to supply the ion of an addition component (Ha) as a metal salt, anions, such as a chlorine ion, nitrate ion, sulfate ion, acetic-acid ion, and boric-acid ion, may be added in processing liquid. The amount of the component of Mg, Mn, and aluminum in this invention specifies the sum total of all these [which exist in processing liquid] gestalten as amount conversion of metals. It is appropriate for the addition of the above-mentioned addition component (Ha) in the inside of processing liquid 0.001-3.0mol/L, and to be preferably referred to as 0.01-0.5mol/L in the sum total of the amount conversion of metals. The effectiveness according [the addition of these sum totals] to addition is not fully acquired, but on the other hand, if an addition exceeds 3.0 mols / L, these components will come to check the network of a coat conversely, and a precise coat will become impossible in less than 0.001 mols easily. Moreover, a metal component becomes easy to be eluted from a coat, and the defect of an appearance discoloring depending on an environment is produced.

[0144] In processing liquid, as addition component (d), further The metal ion of the nickel, Fe, or the Co (es), By being able to carry out optimum dose addition of the one or more sorts chosen from the groups which consist of water-soluble ion containing at least one sort in said metal, and adding such an iron-group metal The black discoloration phenomenon resulting from the corrosion of the plating outermost layer under a humid environment produced when not adding an iron-group metal is avoidable. Moreover, the effectiveness of nickel is high also especially in these iron-group metals, and the effectiveness excellent also in the minute amount is accepted. However, since superfluous addition of iron-group metals, such as nickel and Co, leads to corrosion-resistant degradation, addition of optimum dose is required for it.

[0145] As an addition of the above-mentioned addition component (**), it is the amount conversion of metals and it is desirable 1 / to make 10000-1 mol into 1 / the range of 10000 - 1/100 mol desirably to one mol (Ha) of addition components in the amount conversion of metals. If less than 1/10000 mol is not enough as the effectiveness according [the addition of addition component (**)] to addition and an addition exceeds one mol on the other hand to one mol (Ha) of addition components, corrosion resistance will deteriorate as mentioned above. Into processing liquid, optimum dose addition of the addition component to the inside of the coat described previously may be carried out besides the above-mentioned addition component (b) - (d). It is appropriate 0.5-5, and to set pH of processing liquid (water solution) to 2-4 preferably. Since the reactivity of processing liquid becomes [processing liquid] high too much by less than 0.5 pH, a detailed defective part is formed in a coat, and corrosion resistance falls. On the other hand, if processing liquid exceeds pH5, the reactivity of processing liquid will become low, it becomes inadequate joining [of the interface of a plating coat and a multiple oxide coat] together, and there is an inclination for corrosion resistance to fall also in this case.

[0146] As an approach of coating a plating steel plate front face with processing liquid, any of a spreading method, an immersion method, and a spray method are sufficient, and which spreading means, such as roll coaters (3 roll methods, 2 roll methods, etc.), a squeeze coating machine, and a die coating machine, may be used by the spreading method. Moreover, it is also possible to perform adjustment of coverage, equalization of an appearance, and equalization of thickness by the air knife method or the roll extracting method after the spreading processing by a squeeze coating machine etc., immersion processing, and spray processing. Although there is no constraint special to the temperature of processing liquid, about ordinary temperature -60 degree C is suitable. Below in ordinary temperature, since the facility for cooling etc. is needed, it is uneconomical, and on the other hand, since moisture

will become easy to evaporate if it exceeds 60 degrees C, management of processing liquid becomes difficult.

[0147] After coating processing liquid as mentioned above, stoving is usually performed, without rinsing, but the processing liquid used by this invention may rinse after processing in order to form a poorly soluble salt by the reaction with a substrate plating steel plate. The approach of carrying out stoving of the coated processing liquid is arbitrary, for example, can use the means of a dryer, an air-heating furnace, a high-frequency-induction-heating furnace, an infrared furnace, etc. As for this stoving processing, it is desirable to perform desirably 80-200-degree C 50-300 degrees C in 80-160 degrees C still more desirably by attainment board temperature. At less than 50 degrees C, moisture remains so much into a coat and stoving temperature becomes inadequate [corrosion resistance]. On the other hand, if stoving temperature exceeds 300 degrees C, it is not only noneconomic, but it will become easy to produce a defect in a coat, and corrosion resistance will fall.

[0148] After forming a multiple oxide coat in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate as mentioned above, the coating constituent for organic coat formation is applied to the upper layer. As an approach of applying a coating constituent, the approach of arbitration, such as the applying method, dip coating, and a spray method, is employable. As an applying method, which approaches, such as roll coaters (3 roll methods, 2 roll methods, etc.), a squeeze coating machine, and a die coating machine, may be used. Moreover, it is also possible to perform adjustment of coverage, equalization of an appearance, and equalization of thickness by the air knife method or the roll extracting method after the spreading processing by a squeeze coating machine etc., immersion processing, or spray processing.

[0149] Although stoving is performed after spreading of a coating constituent, without usually rinsing, a rinsing process may be carried out after spreading of a coating constituent. A dryer, an air-heating furnace, a high-frequency-induction-heating furnace, an infrared furnace, etc. can be used for stoving processing. As for heat-treatment, it is desirable to perform 50-350 degrees C in 80 degrees C - 250 degrees C preferably by attainment board temperature. At less than 50 degrees C, the moisture in a coat remains so much and whenever [stoving temperature] becomes inadequate [corrosion resistance]. Moreover, when whenever [stoving temperature] exceeds 350 degrees C, there is a possibility it is not only noneconomic, but that a defect may arise in a coat and corrosion resistance may fall.

[0150] This invention contains the steel plate which has a coat which was described above on both sides or one side. Therefore, as a gestalt of this invention steel plate, there is the following, for example.

(1) one side: -- a plating coat-multiple oxide coat-organic coat and an one side:plating coat (2) one side:plating coat-multiple oxide coat-organic coat -- one side: -- plating coat-well-known double-sided [phosphate processing coat etc.] (3): -- plating coat-multiple oxide coat-organic coat (4) one side: -- a plating coat-multiple oxide coat-organic coat -- one side: -- plating coat-multiple oxide coat (5) one side: -- a plating coat-multiple oxide coat-organic coat and an one side:plating coat-organic coat [0151]

[Example] The processing liquid for the 1st layer coat formation (coat constituent) shown in [example 1] Table 2 and 3 was adjusted. Moreover, it is the following, and the resin constituent for the 2nd layer coat formation (resultant) was made and compounded.

Taught the [synthetic example 1] EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1870 section, the bisphenol A 912 section, the tetraethylammonium star's picture 2 section, and the methyl-isobutyl-ketone 300 section to the 4 opening flask, and carried out the temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1391 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. while cooling at 100 degrees C, and cooling 3 and 5-dimethylpyrazol (molecular weight 96) after making the 96 sections and dibutyl amine (molecular weight 129) react for 6 hours until the 129 sections, in addition an epoxy group disappear after adding the ethylene-glycol-monobutyl-ether 1500 section to this thing -- the methyl-isobutyl-ketone 205 section -- in addition, the pyrazole modified epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (1). the hydrazine derivative (C) with which this resin constituent (1) has coat formation organic resin (A) and active hydrogen -- 50-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0152] The [synthetic example 2] EP1007 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 2000) 4000 section and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 2239 section were taught to the 4 opening flask, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and the epoxy resin was dissolved completely in 1 hour. This thing was cooled at 100 degrees C, the methyl-isobutyl-ketone 540 section was added cooling it, after making 3-amino-1,2,4-triazole (molecular weight 84) react for 6 hours until the 168 sections, in addition an epoxy group disappeared, and the triazole conversion epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (2). the hydrazine derivative (C) with which this resin constituent (2) has coat formation organic resin (A) and active hydrogen -- 100-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0153] The [synthetic example 3] isophorone diisocyanate (isocyanate equivalent 111) 222 section and the methyl-isobutyl-ketone 34 section were taught to the 4 opening flask, it kept at 30-40 degrees C, the methylethyl ketoxime (molecular weight 87) 87 section was kept at 40 degrees C after dropping over 3 hours for 2 hours, and the isocyanate equivalent 309 and the regional block isocyanate of 90% of solid content were obtained.

[0154] Subsequently, taught the EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1496 section, the bisphenol A 684 section, the tetraethylammonium star's picture 1 section, and the methyl-isobutyl-ketone 241 section to the 4 opening flask, and carried out the temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1090 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. After adding the methyl-isobutyl-ketone 1000 section to this thing, it cools at 100 degrees C, and it is 3-mercpto. - After making 1, 2, and 4-triazole (molecular weight 101) react for 6 hours until the 202 sections, in addition an epoxy group disappeared, the regional block isocyanate of the 90% of the above-mentioned solid content was made to react at 100 degree C of 230 ***** for 3 hours, and it checked that the isocyanate radical had disappeared. Furthermore, the ethylene-glycol-monobutyl-ether 461 section was added, and the triazole conversion epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (3). the hydrazine derivative (C) with which this resin constituent (3) has coat formation organic resin (A) and active hydrogen -- 100-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0155] Taught the [synthetic example 4] EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1870 section, the bisphenol A 912 section, the tetraethylammonium star's picture 2 section, and the methyl-isobutyl-ketone 300 section to the 4 opening flask, and carried out the temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1391 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. After adding the ethylene-glycol-monobutyl-ether 1500 section to this thing, it cooled at 100 degrees C, and the methyl-isobutyl-ketone 225 section was added cooling it, after making dibutyl amine (molecular weight 129) react for 6 hours until the 258 sections, in addition an epoxy group disappeared, and the epoxy amine addition product of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (4). This resin constituent (4) is a resultant of coat formation organic resin (A) and the active hydrogen content compound which does not contain the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen.

[0156] the above -- the curing agent was blended with resin constituent (1) - (4) compounded by making it like, and the resin constituent (coating constituent) shown in Table 4 was created. The solid lubricant shown in the rust-proofing addition component (self-repair nature manifestation matter) shown in Table 5 (Table 5-1 and 5-2) and Table 6 was suitably blended with these coatings constituent, need time amount distribution was carried out using the disperser for coatings (Sand grinder), and it considered as the desired coating constituent.

[0157] In order to obtain household electric appliances, building materials, and the organic covering steel plate for autoparts, board thickness:0.8mm, The plating steel plate shown in Table 1 which performed various zinc system plating or aluminum system plating to Surface roughness Ra:1.0micrometer cold rolled sheet steel is used as a processing negative. After alkaline-degreasing-processing and rinsing drying the front face of this plating steel plate, stoving of the processing liquid (coat constituent) shown in Table 2 and 3 was applied and carried out by the roll coater, and the 1st layer coat was made to form. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of processing

liquid (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the thickness of this 1st layer coat. Subsequently, applied the coating constituent shown in Table 4 by the roll coater, it carried out stoving, the 2nd layer coat was made to form, and the organic covering steel plate of the example of this invention and the example of a comparison was manufactured. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of a coating constituent (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the thickness of the 2nd layer coat.

[0158] About the obtained organic covering steel plate, the quality engine performance (a coat appearance, white-rust-proof, the white-rust-proof after alkaline degreasing, coating adhesion, workability) was evaluated. The result is shown in Table 7 - 39 with the coat configuration of the 1st layer coat and the 2nd layer coat etc. Evaluation of the quality engine performance of an organic covering steel plate was performed by [as being the following].

[0159] (1) The homogeneity (existence of nonuniformity) of a coat appearance was evaluated by viewing about coat appearance each sample. The valuation basis is as follows.

O : the appearance in which the appearance x:nonuniformity in which nonuniformity completely twists and uniform appearance **:nonuniformity is conspicuous a little is conspicuous [0160] (2) The compound corrosion test (CCT) shown below about white-rust-proof each sample was performed, and the rate of white rust generating area after a predetermined cycle estimated.

[The contents of 1 cycle of a compound corrosion test (CCT)]

3wt% salt spray test (30 degree-C;0.5 hour)

** humidity cabinet test (30 degrees C, 95%RH; 1.5 hours)

** hot-air-drying trial (50 degrees C, 20%RH; 2.0 hours)

** hot-air-drying trial (30 degrees C, 20%RH; 2.0 hours)

The valuation basis is as follows.

O O[-:white-rust-generating-less]+: Less than [5% of rates of white rust generating area] O : 5% or more of rates of white-rust generating area, 10% or more of rates of less than 10%O-:white-rust area, less-than [25%] ** : 25% or more of rates of white rust generating area, less than [50%] x : 50% or more of rates of white rust generating area [0161] (3) After performing alkaline degreasing by alkali treatment liquid CLN-364S (60 degrees C, spray 2 minutes) by Nihon Parkerizing Co., Ltd., the above-mentioned compound corrosion test (CCT) was performed, and the rate of white rust area after a predetermined cycle estimated white-rust-proof each sample after alkaline degreasing. The valuation basis is as follows.

O O[-:white-rust-generating-less]+: Less than [5% of rates of white rust generating area] O : 5% or more of rates of white-rust generating area, 10% or more of rates of less than 10%O-:white-rust generating area, less-than [25%] ** : 25% or more of rates of white rust generating area, less than [50%] x : 50% or more of rates of white rust generating area [0162] (4) After painting the baking paint (30 micrometers of thickness) of a melamine system, it was immersed into priming for 2 hours, the cut of the squares (it is the squares of 10x10 at intervals of 1mm) was put in immediately, attachment and exfoliation by adhesive tape were performed, and the stripped plane moment of a paint film estimated coating adhesion each sample. The valuation basis is as follows.

O 5% or more of less than 5% [of -:exfoliation-less O:stripped plane moments] **:stripped plane moments, less than [20%] x : 20% or more of stripped plane moments [0163] (5) Deep-drawing shaping (non-oiling conditions) was performed by diameter phiof workability blank120mm, and diameter phiof dice50mm, and shaping height until a crack arises estimated. The valuation basis is as follows.

O :diaphragm omission O:height [shaping / of 30mm or more] **:shaping height of 20mm or more, less than [30mm] x : shaping height of less than 20mm [0164]

[Table 1]

表 1

No.	種 類	付着量 (g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe:10wt %)	60
4	熔融 Zn-Al 合金めっき鋼板 (Al:55wt %)	90
5	熔融 Zn-5wt % Al-0.5wt % Mg 合金めっき鋼板	90
6	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-6wt % Si 合金めっき)	60

[0165]

[Table 2]

表 2

[第一層皮膜用組成物]

No.	酸化物微粒子 (イ)		Mg, Mn, Al (ハ)		リン酸・リン酸化合物 (ロ)		有機樹脂	
	種 類	濃 度 (M/L)	種 類	濃 度 (M/L) *1	種 類	濃 度 (M/L) *2	種 類	濃 度 (g/l)
1	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
2	コロイダルシリカ	0.04	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
3	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
4	コロイダルシリカ	0.33	Mn	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
5	コロイダルシリカ	1.8	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
6	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	アクリルースチレン系水分散性樹脂	180
7	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
8	コロイダルシリカ	0.04	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
9	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
10	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
11	コロイダルシリカ	0.33	Al	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
12	アルミナゾル	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
13	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
14	—	—	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
15	—	—	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
16	—	—	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
17	コロイダルシリカ	0.3	—	—	オルトリン酸	0.20	—	—
18	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	—	—	—	—
19	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	—	—	—	—
20	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	—	—	—	—
21	リチウムシリケート	1.0	—	—	—	—	—	—

*1 Mg, Mn, Al の金属量換算の合計モル濃度

*2 P₂O₅換算の合計モル濃度

[0166]

[Table 3]

表 3

No.	モル比 (イ)/(ハ)	モル比 (ハ)/(ロ)	本発明条件の適否 * 3
1	3.0	0.5	○
2	0.4	0.5	○
3	3.0	0.2	○
4	3.0	1.1	○
5	18.0	0.5	○
6	3.0	0.5	○
7	3.0	0.5	○
8	0.4	0.5	○
9	3.0	0.2	○
10	3.0	1.1	○
11	18.0	0.5	○
12	3.0	0.5	○
13	3.0	0.5	○
14	—	0.5	×
15	—	0.5	×
16	—	0.5	×
17	—	—	×
18	3.0	—	×
19	3.0	—	×
20	3.0	—	×
21	—	—	×

* 3 ○ : 本発明条件を満足する

× : 本発明条件を満足しない

[0167]

[Table 4]

表 4

〔第二層皮膜用樹脂組成物〕

No.	基 体 樹 脂		硬 化 剤		触 媒	本発明条件 の適否
	種類 *1	配合量	種類 *2	配合量		
1	(1)	100 部	A	5 部	ジブチル錫ジラウレート (0.2 部)	満足する
2	(1)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足する
3	(1)	100 部	C	25 部	—	満足する
4	(2)	100 部	A	50 部	ジブチル錫ジラウレート (2.0 部)	満足する
5	(2)	100 部	B	50 部	ジブチル錫ジラウレート (3.0 部)	満足する
6	(2)	100 部	C	80 部	ジブチル錫ジラウレート (4.0 部)	満足する
7	(3)	100 部	A	25 部	ナフテン酸コバルト (1.0 部)	満足する
8	(3)	100 部	B	10 部	塩化第一錫 (1.0 部)	満足する
9	(3)	100 部	C	50 部	N-エチルモルホリン (1.0 部)	満足する
10	(1)	100 部	D	25 部	—	満足する
11	(3)	100 部	D	30 部	—	満足する
12	(4)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足しない
13	ヒドラジン誘導体水溶液 (3,5-ジメチルピラゾールの 5wt % 水溶液)					満足しない
14	エポキシアミン付加物とヒドラジン誘導体の混合物 (樹脂組成物 No. 12 に 3,5-ジメチルピラゾールを基体樹脂 100 重量部に対して 3 重量部添加し、 攪拌したもの)					満足しない

*1 明細書本文に記載の合成例 1～4 で合成された樹脂組成物 (1)～(4)

*2 A : IPDI の MEK オキシムブロック体 : 武田薬品工業㈱製 “タケネート B-870N”

B : イソシヌレートタイプ : Bayer 社製 “DESMODUR BL-3175”

C : HMDI の MEK オキシムブロック体 : 旭化成工業㈱製 “デュラネート MF-B80M”

D : イミノ基型メラミン樹脂 : 三井サイテック㈱製 “サイメル 325”

[0168]

[Table 5]

表 5-1

No.	防錆添加成分 (自己補修性発現物質)			配合比*1
	(a) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 (b) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物 + 酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物 + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (e), (h), (i) その他の成分	(c) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類, チオール類, チアジアゾール類, チアゾール類, チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物	
1	Ca イオン交換シリカ + リン酸 Zn (配合比 1 : 1 *1)	—	—	—
2	Ca イオン交換シリカ + リン酸 Zn + シリカ (配合比 1 : 1 : 1 *1)	—	—	—
3	酸化 Ca + シリカ + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 : 1 *1)	—	—	—
4	酸化 Ca + シリカ	—	—	—
5	—	リン酸 Mo 酸 Al	—	—
6	—	リン酸 Mo 酸 CaZn	—	—
7	—	—	5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール	—
8	—	—	1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール	—
9	—	—	5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類	—
10	—	—	2-メルカプトベンゾチアゾール	—
11	—	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	—

*1 重量比

表 5-2

防錆系添加成分（自己補修性塗料物質）					配合比*1
No.	(a) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 (b) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物 + 酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物 + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (g), (h), (i) その他の成分 (配合比 1 : 1 *1)	(e) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類、チオール類、チアジゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる 1 種以上の有機化合物	(a) ~ (d), (g) ~ (i) : (e) : (f)	
12	ケイ酸 Ca + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 *1)	リン酸 Mo 酸 Al	—	—	10 : 10 : 0
13	Ca イオン交換シリカ	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 0 : 10
14	—	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	0 : 10 : 10
15	ケイ酸 Ca + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 *1)	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 10 : 10
16	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 *1)	リン酸 Mo 酸 Al	—	—	10 : 10 : 0
17	Ca イオン交換シリカ	リン酸 Mo 酸 Al	—	—	10 : 10 : 0
18	酸化 Ca + リン酸 Zn (配合比 1 : 1 *1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 0 : 10
19	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 *1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 0 : 10
20	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 *1)	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 10 : 10
21	Ca イオン交換シリカ	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	チウラム類	10 : 10 : 10

*1 重量比

[0169]

[Table 6]

表 6

[固形潤滑剤]

No	種 類	商 品 名
1	ポリエチレンワックス	日本精糖(株)製 “LUVAX1151”
2	ポリエチレンワックス	セリダスト(株)製 “3620”
3	ポリエチレンワックス	三井石油化学(株)製 “ケミパール W-100”
4	テトラフルオロエチレン樹脂	三井・デュポン(株)製 “MP1100”
5	テトラフルオロエチレン樹脂	ダイキン工業(株)製 “L-2”
6	No 1 と No 4 の混合物 (混合比 = 1 : 1)	—

[0170] Following Table 7 - 39 is indicated to front Naka. *1-*7 The following contents are shown.

*1: The plating steel plate No given in Table 1

*2: The constituent No for the 1st layer coats given in Table 2 and 3

*3: A component (beta) is the coating weight of 2OP5 conversion, and a component (gamma) is the resin constituent No for the 2nd layer coats given in the coating weight *4:table 4 of the amount conversion of metals of Mg, Mn, and aluminum.

*5: The rust-proofing addition component No given in Table 5

*6: Solid lubricant No given in Table 6

*7: Loadings to the solid content 100 weight section of a resin constituent (weight section)

[0171]

[Table 7]

表 7

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
12	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
13	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
14	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

[0172]

[Table 8]

表 8

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
12	12	15	15	—	—	140	1.0	比較例
13	13	15	15	—	—	140	1.0	比較例
14	14	15	15	—	—	140	1.0	比較例

[0173]

[Table 9]

表 9

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
1	○	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	—	本発明例
12	○	△	×	◎	—	比較例
13	○	×	×	×	—	比較例
14	○	△	×	◎	—	比較例

[0174]

[Table 10]

表 10

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物 *1	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)／(γ)	(γ)／(β)	
									*3	*3	
15	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
16	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
17	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
18	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
19	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
20	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
21	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
22	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
23	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
24	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例

[0175]

[Table 11]

表 11

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分 (Y)		固形潤滑剤 (Z)		乾燥 温度 (℃)		膜厚 (μ m)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
15	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
16	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
17	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
18	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
19	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
20	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
21	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
22	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
23	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
24	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例

[0176]

[Table 12]

表 1 2

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
15	○	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	◎	◎	◎	—	本発明例
24	○	◎	◎	◎	—	本発明例

[0177]

[Table 13]

表 1 3

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
25	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
26	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例
27	1	14	140	0.3	362	—	283	79	—	0.5	比較例
28	1	15	140	0.3	360	—	316	44	—	0.5	比較例
29	1	16	140	0.3	355	—	316	39	—	0.5	比較例
30	1	17	140	0.3	358	334	24	—	—	—	比較例
31	1	18	140	0.3	353	270	—	83	3.0	—	比較例
32	1	19	140	0.3	357	310	—	47	3.0	—	比較例
33	1	20	140	0.3	363	320	—	43	3.0	—	比較例
34	1	21	140	0.3	360	—	—	—	—	—	比較例

[0178]

[Table 14]

表 14

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度		膜厚
		種類 *4	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
25	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
28	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
29	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
30	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
31	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
32	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
33	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
34	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

[0179]

[Table 15]

表 15

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗装 密着性	加工性	
25	○	○+	○+	◎	—	本発明例
26	○	○	○	○	—	本発明例
27	○	△	△	△	—	比較例
28	○	△	△	△	—	比較例
29	○	△	△	△	—	比較例
30	○	△	△	○	—	比較例
31	○	△	×	○	—	比較例
32	○	△	×	○	—	比較例
33	○	△	×	○	—	比較例
34	○	△	×	△	—	比較例

[0180]

[Table 16]

表 16

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
42	2	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	3	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	4	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	5	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
46	6	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0181]

[Table 17]

表 17

No.	樹脂組成物 *4	第二層皮膜						区 分
		防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
35	1	—	—	—	—	140	1.0	比較例
36	1	15	1	—	—	140	1.0	本發明例
37	1	15	5	—	—	140	1.0	本發明例
38	1	15	25	—	—	140	1.0	本發明例
39	1	15	50	—	—	140	1.0	本發明例
40	1	15	100	—	—	140	1.0	本發明例
41	1	15	150	—	—	140	1.0	比較例
42	1	15	15	—	—	140	1.0	本發明例
43	1	15	15	—	—	140	1.0	本發明例
44	1	15	15	—	—	140	1.0	本發明例
45	1	15	15	—	—	140	1.0	本發明例
46	1	15	15	—	—	140	1.0	本發明例

[0182]

[Table 18]

表 18

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 上 性	
35	○	△	△	◎	—	比較例
36	○	○	○	◎	—	本発明例
37	○	○+	○+	◎	—	本発明例
38	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	—	本発明例
41	○	△	△	◎	—	比較例
42	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	◎	◎	◎	—	本発明例
46	○	◎	◎	◎	—	本発明例

[0183]

[Table 19]

表 19

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度	膜厚	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量	成分(α)	成分(β)	成分(γ)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
53	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
54	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

[0184]

[Table 20]

表 20

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度		膜厚 (μm)
		種類 *4	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
47	1	15	15	—	—	140	0.001	比較例
48	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
49	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例
50	1	15	15	—	—	140	0.7	本発明例
51	1	15	15	—	—	140	2.0	本発明例
52	1	15	15	—	—	140	2.5	本発明例
53	1	15	15	—	—	140	3.0	本発明例
54	1	15	15	—	—	140	4.0	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	5.0	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	20.0	比較例

[0185]

[Table 21]

表 21

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT	塗 装 密着性	加 工 性	
		50 サイクル後	50 サイクル後			
47	○	×	×	△	—	比較例
48	○	○—	○—	◎	—	本発明例
49	○	○	○	◎	—	本発明例
50	○	○+	○+	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	—	本発明例
53	○	◎	◎	◎	—	本発明例
54	○	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	◎	◎	◎	—	比較例

※ 1

※1 溶接不可能

[0186]

[Table 22]

表 2 2

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					含 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
57	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
58	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
59	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
60	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
61	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
62	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
63	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
64	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
65	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
66	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

[0187]

[Table 23]

表 2 3

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
57	1	15	15	—	—	40	1.0	比較例
58	1	15	15	—	—	50	1.0	本発明例
59	1	15	15	—	—	80	1.0	本発明例
60	1	15	15	—	—	120	1.0	本発明例
61	1	15	15	—	—	180	1.0	本発明例
62	1	15	15	—	—	200	1.0	本発明例
63	1	15	15	—	—	230	1.0	本発明例
64	1	15	15	—	—	250	1.0	本発明例
65	1	15	15	—	—	350	1.0	本発明例
66	1	15	15	—	—	380	1.0	比較例

[0188]

[Table 24]

表 2 4

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
57	○	×	×	×	—	比較例
58	○	○—	○—	○	—	本発明例
59	○	○	○—	○+	—	本発明例
60	○	◎	○	◎	—	本発明例
61	○	◎	◎	◎	—	本発明例
62	○	◎	◎	◎	—	本発明例
63	○	◎	◎	◎	—	本発明例
64	○	◎	◎	◎	—	本発明例
65	○	◎	◎	◎	—	本発明例
66	○	△	△	◎	—	比較例

[0189]

[Table 25]

表 2 5

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
67	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
68	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
69	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
70	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
71	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
72	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
73	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
74	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
75	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
76	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
77	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
78	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
79	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
80	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0190]

[Table 26]

表 2 6

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 溫度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
67	1	1	15	—	—	140	1.0	本発明例
68	1	2	15	—	—	140	1.0	本発明例
69	1	3	15	—	—	140	1.0	本発明例
70	1	4	15	—	—	140	1.0	本発明例
71	1	5	15	—	—	140	1.0	本発明例
72	1	6	15	—	—	140	1.0	本発明例
73	1	7	15	—	—	140	1.0	本発明例
74	1	8	15	—	—	140	1.0	本発明例
75	1	9	15	—	—	140	1.0	本発明例
76	1	10	15	—	—	140	1.0	本発明例
77	1	11	15	—	—	140	1.0	本発明例
78	1	12	15	—	—	140	1.0	本発明例
79	1	13	15	—	—	140	1.0	本発明例
80	1	14	15	—	—	140	1.0	本発明例

[0191]

[Table 27]

表 2 7

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
67	○	○	○	◎	—	本発明例
68	○	○	○	◎	—	本発明例
69	○	○	○	◎	—	本発明例
70	○	○	○	◎	—	本発明例
71	○	○	○	◎	—	本発明例
72	○	○	○	◎	—	本発明例
73	○	○	○	◎	—	本発明例
74	○	○	○	◎	—	本発明例
75	○	○	○	◎	—	本発明例
76	○	○	○	◎	—	本発明例
77	○	○	○	◎	—	本発明例
78	○	○+	○+	◎	—	本発明例
79	○	○+	○+	◎	—	本発明例
80	○	○+	○+	◎	—	本発明例

[0192]

[Table 28]

表 28

No.	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物 *2	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
82	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
83	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
84	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
85	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
86	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
87	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88a	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88b	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88c	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88d	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88e	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88f	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88g	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
89	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
90	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0193]

[Table 29]

表 29

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
82	1	16	15	—	—	140	1.0	本発明例
83	1	17	15	—	—	140	1.0	本発明例
84	1	18	15	—	—	140	1.0	本発明例
85	1	19	15	—	—	140	1.0	本発明例
86	1	20	15	—	—	140	1.0	本発明例
87	1	21	15	—	—	140	1.0	本発明例
88a	1	1	15	1	10	140	1.0	本発明例
88b	1	5	15	1	10	140	1.0	本発明例
88c	1	7	15	1	10	140	1.0	本発明例
88d	1	12	15	1	10	140	1.0	本発明例
88e	1	13	15	1	10	140	1.0	本発明例
88f	1	14	15	1	10	140	1.0	本発明例
88g	1	15	15	1	10	140	1.0	本発明例
89	1	1	15	2	10	140	1.0	本発明例
90	1	1	15	3	10	140	1.0	本発明例

[0194]

[Table 30]

表 30

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
82	○	○+	○+	◎	—	本発明例
83	○	○+	○+	◎	—	本発明例
84	○	○+	○+	◎	—	本発明例
85	○	○+	○+	◎	—	本発明例
86	○	◎	◎	◎	—	本発明例
87	○	◎	◎	◎	—	本発明例
88a	○	○	○	◎	◎	本発明例
88b	○	○	○	◎	◎	本発明例
88c	○	○	○	◎	◎	本発明例
88d	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88e	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88f	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88g	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
89	○	○	○	◎	◎	本発明例
90	○	○	○	◎	◎	本発明例

[0195]

[Table 31]

表 31

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付 着 量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
91	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
92	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
93	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
94	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
95	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
96	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
97	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
98	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

[0196]

[Table 32]

表 3 2

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
91	1	15	15	4	10	140	1.0	本発明例
92	1	15	15	5	10	140	1.0	本発明例
93	1	15	15	6	10	140	1.0	本発明例
94	1	15	15	1	1	140	1.0	本発明例
95	1	15	15	1	3	140	1.0	本発明例
96	1	15	15	1	40	140	1.0	本発明例
97	1	15	15	1	80	140	1.0	本発明例
98	1	15	15	1	100	140	1.0	比較例

[0197]

[Table 33]

表 3 3

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
91	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
92	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
93	○	◎	◎	○	◎	本発明例
94	○	◎	◎	◎	○	本発明例
95	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
96	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
97	○	◎	◎	○	◎	本発明例
98	○	◎	◎	×	◎	比較例

[0198]

[Table 34]

表 3 4

No	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *2	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
99	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
100	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
101	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
102	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
103	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
104	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例
105	1	1	140	2	2395	1000	1089	306	3.0	0.5	本発明例
106	1	1	140	3	3591	1500	1633	458	3.0	0.5	本発明例
107	1	1	140	5	5986	2500	2722	764	3.0	0.5	比較例

[0199]

[Table 35]

表 3 5

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組 成 物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)		膜厚 (μ m)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
99	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
100	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
101	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
102	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
103	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
104	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
105	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
106	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
107	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

[0200]

[Table 36]

表 3 6

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
99	○	×	×	◎	—	比較例
100	○	○—	○—	◎	—	本発明例
101	○	○	○	◎	—	本発明例
102	○	○+	○+	◎	—	本発明例
103	○	◎	◎	◎	—	本発明例
104	○	◎	◎	◎	—	本発明例
105	○	◎	◎	◎	—	本発明例
106	○	◎	◎	◎	—	本発明例
107	○	◎	◎	◎	—	比較例 ※ 1

※ 1 溶接が不可能

[0201]

[Table 37]

表 3 7

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
108	1	1	30	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
109	1	1	50	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
110	1	1	80	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
111	1	1	120	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
112	1	1	180	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
113	1	1	200	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
114	1	1	300	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
115	1	1	350	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

[0202]

[Table 38]

表 3 8

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
108	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
109	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
110	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
111	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
112	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
113	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
114	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
115	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

[0203]

[Table 39]

表 3 9

No.	性 能					区 分
	外 観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
108	○	×	×	×	—	比較例
109	○	○—	○—	○	—	本発明例
110	○	◎	◎	◎	—	本発明例
111	○	◎	◎	◎	—	本発明例
112	○	◎	◎	◎	—	本発明例
113	○	◎	◎	◎	—	本発明例
114	○	◎	◎	◎	—	本発明例
115	○	×	×	◎	—	比較例

[0204] In order to obtain [example 2] household electric appliances, building materials, and the organic covering steel plate for autparts, Board thickness : The plating steel plate shown in Table 1 which performed various zinc system plating or aluminum system plating to cold rolled sheet steel (0.8mm and surface roughness Ra:1.0micrometer) is used as a processing negative. After alkaline-degreasing-processing and rinsing drying the front face of this plating steel plate, stoving of the processing liquid (coat constituent) shown in Table 2 and 3 was applied and carried out by the roll coater, and the 1st layer coat was made to form. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of processing liquid (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the coating weight of this 1st layer coat. Subsequently, applied the coating constituent shown in Table 4 by the roll coater, it carried out stoving, the 2nd layer coat was made to form, and the organic covering steel plate of the example of this invention and the example of a comparison was manufactured. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of a coating constituent (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the coating weight of the 2nd layer coat.

[0205] About the obtained organic covering steel plate, the quality engine performance (a coat appearance, white-rust-proof, the white-rust-proof after alkaline degreasing, coating adhesion,

workability, spot welding nature, conductivity) was evaluated. The result is shown in Table 40 - 57 with the coat configuration of the 1st layer coat and the 2nd layer coat etc. Evaluation of the spot welding nature of an organic covering steel plate and conductivity was performed by [as being the following], and made evaluation of other engine performance be the same as that of [an example 1].

[0206] (6) Using the test piece of 1.2mm of spot welding nature board thickness, under an upper electrode CR mold (16mm of diameters of former, 5.4mm of diameters of a tip), a bottom electrode female mold (16mm of diameters of a tip), the welding pressure of 300kg, and the conditions of the 13 cycle (60Hz) resistance welding time, the continuation RBI trial of spot welding nature was performed, the case where the diameter of a nugget became smaller than 4.4mm was made into the limitation of a welding RBI, and the following estimated.

O 1000 or more 3000 or more :RBI [continuation] O:continuation RBIs, 500 or more less than 3000 point **:continuation RBIs, below 1000 point x : less than 500 continuation RBIs [0207] (7).

Conductivity (surface-electrical-resistance value)

Using 4 probe resistivity meter ("RORESUTA AP" by Mitsubishi Chemical), the surface electrical resistance of a test piece was measured and the following estimated.

O 10 - 4 or less ohm [of :surface-electrical-resistance values] O:surface-electrical-resistance value 10-4ohm **, 10 - 3 or less ohm **:surface-electrical-resistance value 10-3ohm **, and less than [102ohm] x : surface-electrical-resistance value ** of 102ohms [0208] In following Table 40 - 57, *1-*7 indicated to front Naka show the following contents.

*1: The plating steel plate No given in Table 1

*2: The constituent No for the 1st layer coats given in Table 2 and 3

*3: A component (beta) is the coating weight of 2OP5 conversion, and a component (gamma) is the resin constituent No for the 2nd layer coats given in the coating weight *4:table 4 of the amount conversion of metals of Mg, Mn, and aluminum.

*5: The rust-proofing addition component No given in Table 5

*6: Solid lubricant No given in Table 6

*7: Loadings to the solid content 100 weight section of a resin constituent (weight section)

[0209]

[Table 40]

表 40

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *1	乾燥 温度 (℃) *2	膜厚 (μ m) *2	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)／(γ) *3	(γ)／(β) *3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0210]

[Table 41]

表 4 1

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 溫度 (℃)		付着量 (g/m ²)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

[0211]

[Table 42]

表 4 2

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
1	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例

[0212]

[Table 43]

表 4 3

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物 *1	乾燥温度 (℃) *2	膜厚 (μ m) *2	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
12	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
13	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
14	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
15	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
16	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
17	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
18	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
19	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
20	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
21	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例
22	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
23	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例

[0213]

[Table 44]

表 4 4

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分 (Y)		固形潤滑剤 (Z)		乾燥 溫度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
12	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
13	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
14	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
15	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
16	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
17	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
18	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
19	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
20	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
21	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
22	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例
23	1	15	15	—	—	140	0.3	本發明例

[0214]

[Table 45]

表 4 5

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
12	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
13	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
14	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
15	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	○	○	○	◎	◎	—	本発明例

[0215]

[Table 46]

表 4 6

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
24	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
25	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
26	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
27	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
28	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
29	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
30	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
31	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0216]

[Table 47]

表 4 7

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
24	1	15	15	—	—	140	0.01	比較例
25	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	0.15	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	0.2	本発明例
28	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
29	1	15	15	—	—	140	0.4	本発明例
30	1	15	15	—	—	140	0.49	本発明例
31	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例

[0217]

[Table 48]

表 4 8

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
24	○	×	×	△	◎	◎	—	比較例
25	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
26	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
27	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
28	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
29	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
30	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
31	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

[0218]

[Table 49]

表 49

No.	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物 *2	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
32	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
33	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
34	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
42	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0219]

[Table 50]

表 50

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)		付着量 (g/m ²)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
32	1	1	15	—	—	140	0.3	本發明例
33	1	2	15	—	—	140	0.3	本發明例
34	1	3	15	—	—	140	0.3	本發明例
35	1	4	15	—	—	140	0.3	本發明例
36	1	5	15	—	—	140	0.3	本發明例
37	1	6	15	—	—	140	0.3	本發明例
38	1	7	15	—	—	140	0.3	本發明例
39	1	8	15	—	—	140	0.3	本發明例
40	1	9	15	—	—	140	0.3	本發明例
41	1	10	15	—	—	140	0.3	本發明例
42	1	11	15	—	—	140	0.3	本發明例
43	1	12	15	—	—	140	0.3	本發明例
44	1	13	15	—	—	140	0.3	本發明例
45	1	14	15	—	—	140	0.3	本發明例

[0220]

[Table 51]

表 5 1

No	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
32	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
33	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
34	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
35	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
36	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
37	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
38	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
41	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
42	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例

[0221]

[Table 52]

表 5 2

No	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
46	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

[0222]

[Table 53]

表 5 3

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)		付着量 (g/m ²)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
46	1	16	15	—	—	140	0.3	本発明例
47	1	17	15	—	—	140	0.3	本発明例
48	1	18	15	—	—	140	0.3	本発明例
49	1	19	15	—	—	140	0.3	本発明例
50	1	20	15	—	—	140	0.3	本発明例
51	1	21	15	—	—	140	0.3	本発明例
52	1	15	15	1	10	140	0.3	本発明例

[0223]

[Table 54]

表 5 4

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
46	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
47	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
48	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
49	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
50	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明例

[0224]

[Table 55]

表 5 5

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物	乾燥 温度	膜厚	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付 着 量	成分(α)	成分(β)	成分(γ)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
	*1	*2	(℃)	(μ m)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3	
53	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
54	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
57	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
58	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例

[0225]

[Table 56]

表 5 6

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)		付着量 (g/m ²)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
53	1	15	15	—	—	140	0.3	比較例
54	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
57	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
58	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

[0226]

[Table 57]

表 5 7

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
53	○	×	×	◎	◎	◎	—	比較例
54	○	○—	○—	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
57	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
58	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

[0227]

[Effect of the Invention] As stated above, moreover, the organic covering steel plate of this invention has corrosion resistance advanced as an organic covering steel plate of the application of building materials, household electric appliances, an automobile, etc. in the coat component of the processing liquid at the time of manufacture, or a product, excluding hexavalent chromium at all, and is excellent in a coat appearance, coating adhesion, etc. Moreover, the organic covering steel plate which has the outstanding corrosion resistance suitable as materials, such as OA equipment with which advanced spot welding nature is demanded, and an AV equipment, advanced conductivity, and spot welding nature can be obtained from the need of severe conductivity being required from the cure against a noise of a product, and acquiring high productivity in the assembly process of a chassis etc., by regulating the coating weight of the 1st layer coat and the 2nd layer coat in the specific range.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53979

(P2002-53979A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 K 0 4 4
5/10		5/10	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-162832(P2001-162832)	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成13年5月30日 (2001.5.30)	(72) 発明者	松崎 晃 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-161045(P2000-161045)	(72) 発明者	安藤 聡 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(32) 優先日	平成12年5月30日 (2000.5.30)	(74) 代理人	100083253 弁理士 吉米地 正敏
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた有機被覆鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程や使用する際にも安全、無害であって、しかも優れた耐食性が得られる有機被覆鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属とを含有する複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、

(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含む有機皮膜を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含み、

(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩

(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素

(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素

(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項2】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項3】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、(e) モリブデン酸塩

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項4】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項5】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン

誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項6】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び/又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(f)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項7】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び/又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)、(g)及び

(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項8】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び/又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項9】 有機皮膜が、さらに固形潤滑剤(Z)を含み、該固形潤滑剤(Z)の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~80重量部(固形分)であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項10】 皮膜形成有機樹脂(A)が、エポキシ基含有樹脂(D)であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項11】 活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が、活性水素を有するピラゾール化合物及び/又は活性水素を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

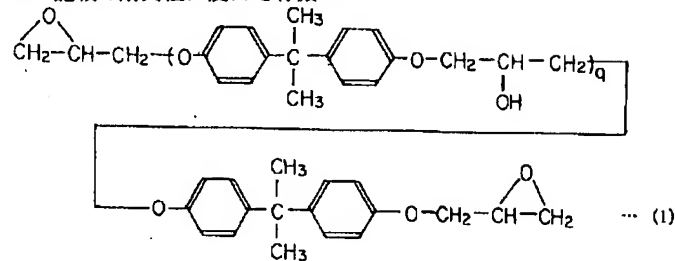
【請求項12】 活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が活性水素化合物(B)中に10~100モル%含まれることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項13】 エポキシ基含有樹脂(D)が下記式(1)で示されるエポキシ樹脂であることを特徴とする

*被覆鋼板。

【化1】

請求項10、11又は12に記載の耐食性に優れた有機*



(q: 0~50)

【請求項14】 複合酸化物皮膜中に含まれる成分(α)が酸化ケイ素であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項15】 複合酸化物皮膜がさらに有機樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項16】 複合酸化物皮膜は成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6~1000mg/m²であり、有機皮膜は付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の有機被覆鋼板の製造方法であって、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、

(イ) 酸化物微粒子と、

(ロ) リン酸及び/又はリン酸化合物と、

(ハ) Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複化合物からなる群の中から選ばれる1種または2種以上と、を含有し、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP₂O₅換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)/(ハ)=0.1~20、モル比(ハ)/(ロ)=0.1~1.5を満足するように調整された処理液を塗布し、しかる後、加熱乾燥することによりめっき鋼板表面に膜厚が0.005~3μmの複合酸化物皮膜を形成し、次いで、その上部に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、加熱乾燥することにより、膜厚が0.※50

※1~5μmの有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項18】 複合酸化物皮膜形成用の処理液中の添加成分(イ)が酸化ケイ素であることを特徴とする請求項17に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項19】 複合酸化物皮膜形成用の処理液が、さらに有機樹脂を含有することを特徴とする請求項17又は18に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項20】 めっき鋼板表面に、成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6~1000mg/m²の複合酸化物皮膜を形成し、該複合酸化物皮膜の上部に付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満の有機皮膜を形成することを特徴とする請求項17、18又は19に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電、建材用途などに最適な有機被覆鋼板に関し、製品を取扱う作業やユーザーへの影響、製造時の排水処理対策、さらには使用環境下における製品からの有害物質の揮発・溶出などの環境問題に適應するために、製造時および製品中にクロム、鉛、カドミウム、水銀などの重金属を全く含まない環境適應型表面処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸又はその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ、且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクロズドシステムで処理され、完全に還元・回収されて自然界には放出されていないこと、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からのクロム溶出もほぼゼロにできることから、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、6価クロムを含めた重金属の使用を自主的に削減しようとする動きが高まりつつある。また、廃棄製品のシュレッダーダストを投棄した場合に環境を汚染しないようにするため、製品中にできるだけ重金属を含ませない若しくはこれを削減しようとする動きも始まっている。

【0004】このようなことから、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロメート処理によらない無公害な処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提案されている。このうち有機系化合物や有機樹脂を利用した方法もいくつか提案されており、例えば、以下のような方法を挙げることができる。

【0005】(1) タンニン酸を用いる方法(例えば、特開昭51-71233号)

(2) エポキシ樹脂とアミノ樹脂とタンニン酸を混合した熱硬化性塗料を用いる方法(例えば、特開昭63-90581号)

(3) 水系樹脂と多価フェノールカルボン酸の混合組成物を用いる方法(例えば、特開平8-325760号)などのようなタンニン酸のキレート力を利用する方法

【0006】(4) ヒドラジン誘導体水溶液をブリキ又は亜鉛鉄板の表面に塗布する表面処理方法(例えば、特公昭53-27694号、特公昭56-10386号)

(5) アシルザルコシンとベンゾトリアソールとの混合物にアミンを付加させて得られたアミン付加塩を含む防錆剤を用いる方法(例えば、特開昭58-130284号)

(6) ベンゾチアゾール化合物などの複素環化合物とタンニン酸を混合した処理剤を用いる方法(例えば、特開昭57-198267号)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には以下に述べるような問題点がある。まず、上記(1)～(4)の方法はいずれも耐食性の面で問題がある。これは、いずれの方法によっても、得られる皮膜が自己補修効果を有していないことに一因がある。すなわち、クロメート皮膜では、

(a) バリア効果：3価Cr主体の難溶性化合物(水和酸化物)による腐食因子(水、酸素、塩素など)に対する障壁効果

(b) 自己補修効果：6価Crによる腐食起点での保護皮膜形成効果

の両者の相乗効果によって高度の耐食性を発現する。と

ころが、従来のクロムフリー技術では、バリア効果についてはクロムに頼らなくとも有機樹脂などによってある程度付与できるが、自己補修効果については、6価Crの代替となる自己補修性発現物質が提供されていなかったため、高度の耐食性は実現できなかった。

【0008】また、上記(1)の方法では耐食性が不十分であるだけでなく、処理後の均一な外観が得られない。また、上記(2)の方法は、特に亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に直接、薄膜状(0.1～5μm)の防錆皮膜を形成することを狙いとしたものではなく、このため亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に薄膜状に適用したとしても十分な防食効果は得られない。また、上記(3)の方法についても同様に耐食性が不十分である。

【0009】さらに上記(4)の方法は亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板について適用したものではなく、また、仮に亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板に適用したとしても、得られる皮膜はネットワーク構造を有していないため十分なバリア性がなく、このため耐食性が不十分である。また、特公昭53-23772号、特公昭56-10386号には皮膜の均一性向上を狙いとしてヒドラジン誘導体水溶液に水溶性高分子化合物(ポリビニルアルコール類、マレイン酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体など)を混合することが開示されているが、ヒドラジン誘導体水溶液と水溶性高分子化合物との単なる混合物では十分な耐食性は得られない。

【0010】さらに、上記(5)、(6)の方法も亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板表面に短時間で防錆皮膜を形成することを狙いとしたものではなく、また、仮に処理剤をめっき鋼板表面に塗布したとしても、酸素や水などの腐食因子へのバリア性がいないため優れた耐食性は得られない。また、(6)の方法については、添加剤として樹脂(エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース樹脂、塩化ビニル樹脂など)との混合についても述べられているが、ベンゾチアゾール化合物などの複素環化合物と樹脂との単なる混合物では十分な耐食性は得られない。

【0011】また、上記(1)～(6)の方法はいずれも、プレス加工などで表面に塗布した油を除去するために、スプレーなどによるpH9～11程度のアルカリ脱脂を行うような実用条件においては、アルカリ脱脂によって皮膜が剥離又は損傷し、耐食性を保持できないという問題がある。したがって、これらの方法は、防錆皮膜を形成する方法としては実用に適したものではない。

【0012】また、最近のOA機器やAV機器はデジタル化が進み、ノイズ対策から表面処理鋼板に対して厳しい導電性が要求されるようになってきた。また、OA機器ではシャーシの組み立て工程でスポット溶接を行う場合が多く、高い生産性を確保するためにはスポット溶接で

の高度な連続打点性が要求される。クロメート皮膜を有する有機被覆鋼板の場合は極めて薄い皮膜で優れた耐食性を示すため、そのような厳しい導電性やスポット溶接での高度な連続打点性の要求にも対応することができるが、従来のクロムフリーの有機被覆鋼板では、薄膜になるほど皮膜の欠陥部からの腐食が発生しやすくなり、これにより耐食性が著しく低下するという問題がある。

【0013】したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中に6価クロムなどの重金属を含まず、製造工程や使用する際にも安全、無害であって、しかも優れた耐食性が得られる有機被覆鋼板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記のような優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として特定の複合酸化物皮膜を形成し、その上部に第2層皮膜として特定のキレート形成樹脂皮膜を形成するとともに、このキレート形成樹脂皮膜中に6価クロムに代わる特定の自己補修性発現物質（防錆添加成分）を適量配合することにより、環境や人体に悪影響を及ぼすおそれのあるクロメート処理を行うことなく、無公害で且つ耐食性に極めて優れた有機被覆鋼板が得られることを見出した。さらに、このような有機被覆鋼板の第1層皮膜と第2層皮膜の付着量を特定の範囲に規制することにより、優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴とする構成は以下の通りである。

【0015】[1] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含み、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩
- (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール

類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0016】[2] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

- (e) モリブデン酸塩
- (g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物
- (h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0017】[3] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

- (e) モリブデン酸塩
- (i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0018】[4] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる

場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0019】[5] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0020】[6] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(f)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール

類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0021】[7] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0022】[8] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮

10

20

30

40

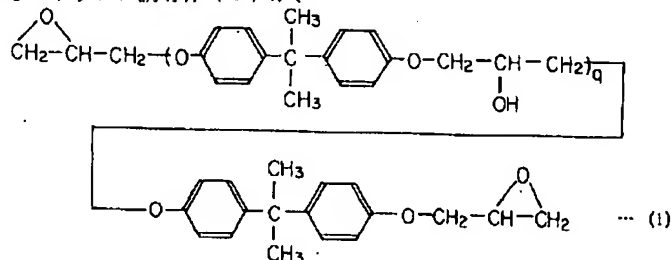
50

膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0023】[9] 上記[1]～[8]のいずれかの有機被覆鋼板において、有機皮膜が、さらに固形潤滑剤(Z)を含み、該固形潤滑剤(Z)の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～80重量部(固形分)であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【10】上記[1]～[9]のいずれかの有機被覆鋼板において、皮膜形成有機樹脂(A)が、エポキシ基含有樹脂(D)であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【11】上記[1]～[10]のいずれかの有機被覆鋼板において、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が、*



(q: 0～50)

【0025】[14] 上記[1]～[13]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜中に含まれる成分(α)が酸化ケイ素であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【15】上記[1]～[14]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜がさらに有機樹脂を含有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【16】上記[1]～[15]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜は成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6～1000mg/m²であり、有機皮膜は付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0026】[17] 上記[1]～[16]のいずれかの有機被覆鋼板の製造方法であって、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(イ)酸化皮膜微粒子と、(ロ)リン酸及び／又はリン酸化合物と、(ハ)Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複合化合物からなる群の中から選ばれる1種または2種以上と、を含有し、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP₂O₅換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)/(ハ)※50

* 活性水素を有するヒラゾール化合物及び／又は活性水素を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0024】[12] 上記[1]～[11]のいずれかの有機被覆鋼板において、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が活性水素化合物(B)中に10～100モル%含まれることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【13】上記[10]～[12]のいずれかの有機被覆鋼板において、エポキシ基含有樹脂(D)が下記式(1)で示されるエポキシ樹脂であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【化2】

※=0.1～20、モル比(ハ)/(ロ)=0.1～1.5を満足するように調整された処理液を塗布し、しかる後、加熱乾燥することによりめっき鋼板表面に膜厚が0.005～3μmの複合酸化皮膜を形成し、次いで、その上部に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、加熱乾燥することにより、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【0027】[18] 上記[17]の製造方法において、複合酸化皮膜形成用の処理液中の添加成分(イ)が酸化ケイ素であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【19】上記[17]又は[18]の製造方法において、上記複合酸化皮膜形成用の処理液が、さらに有機樹脂を含有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【20】上記[17]～[19]のいずれかの製造方法において、めっき鋼板表面に、成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6～1000mg/m²の複合酸化皮膜を形成し、該複合酸化皮膜の上部に付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満の有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【0028】本発明の有機被覆鋼板の基本的な特徴は、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面

に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）とを含有する（好ましくは、主成分として含有する）複合酸化物皮膜を形成し、さらにその上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）とを反応させることにより、皮膜形成用樹脂（A）にキレート形成基としてヒドラジン誘導体（C）を付与し、この反応生成物であるキレート形成樹脂を基体樹脂として用いるとともに、自己補修性発現物質（防錆添加成分）として、(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び／又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y)を配合した有機皮膜を形成した点にある。

【0029】上記の第1層皮膜と第2層皮膜は、それぞれ単独の皮膜としても従来のクロムフリー皮膜に較べて優れた防錆効果を有するが、本発明ではこれらの皮膜を下層及び上層とする二層皮膜構造とし、この二層皮膜構造による相乗効果によって薄膜の皮膜でありながらクロムメート皮膜に匹敵する耐食性を得ることを可能にしたものである。このような特定の複合酸化物皮膜と有機皮膜とからなる二層皮膜構造による防食機構は必ずしも明らかでないが、以下に述べるような両皮膜による腐食抑制作用が複合化した結果であると考えられる。

【0030】上記第1層皮膜である複合酸化物皮膜の防食機構については必ずしも明確でないが、①緻密で難溶性の複合酸化物皮膜がバリアー性皮膜として腐食因子を遮断すること、②酸化ケイ素などの酸化物微粒子が、リン酸及び／又はリン酸化合物とMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属と共に安定で緻密なバリアー皮膜を形成すること、③酸化物微粒子が酸化ケイ素である場合にケイ酸イオンが腐食環境下で塩基性塩化亜鉛の形成を促し、バリアー性を向上させること、などにより優れた防食性能が得られるものと考えられる。

【0031】さらに皮膜に欠陥が生じた場合でも、カソード反応によってOH⁻イオンが生成して界面がアルカリ性になることにより上記成分(γ)がMe(OH)₂として沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、上述したようにリン酸および／またはリン酸化合物は複合酸化物皮膜の緻密性の向上に寄与するとともに、皮膜欠陥部で腐食反応であるアノード反応によって溶解した亜鉛

イオンをリン酸成分が捕捉し、難溶性のリン酸亜鉛化合物としてそこに沈殿生成物を形成するものと考えられる。以上のように、成分(γ)とリン酸および／またはリン酸化合物は皮膜欠陥部での自己補修作用を示すものと考えられる。

【0032】また、上記成分(γ)の中でも、マグネシウム成分を含有する場合に特に優れた耐食性が得られる。これは、Mgは他の金属に較べて水酸化物の溶解度が低く、難溶塩を形成しやすいためであると考えられる。また、上記のような作用効果は、上述したように複合酸化物皮膜の成分(α)としてSiO₂微粒子を特定の付着量で、成分(β)としてリン酸および／またはリン酸化合物を特定の付着量で、成分(γ)としてマグネシウム成分を特定の付着量で、それぞれ含有させた場合に特に顕著に得られる。

【0033】上記第2層皮膜である有機皮膜の防食機構についても必ずしも明確でないが、その機構は以下のように推定できる。すなわち、単なる低分子量のキレート化剤ではなく、皮膜形成有機樹脂にヒドラジン誘導体を付与することによって、(1)緻密な有機高分子皮膜により酸素や塩素イオンなどの腐食因子を遮断する効果が得られること、(2)ヒドラジン誘導体が第1層皮膜の表面と安定で強固に結合して不動化層を形成できること、(3)腐食反応によって溶出した亜鉛イオンを皮膜中のフリーのヒドラジン誘導体基がトラップし、安定な不溶性キレート化合物層を形成するため、界面でのイオン伝導層の形成が抑制されて腐食の進行が抑制されること、などの作用効果により腐食の進行が効果的に抑制され、優れた耐食性が得られるものと考えられる。

【0034】また、皮膜形成有機樹脂(A)として、特にエポキシ基含有樹脂を用いた場合には、エポキシ基含有樹脂と架橋剤との反応により緻密なバリアー皮膜が形成され、このバリアー皮膜は酸素などの腐食因子の透過抑制能に優れ、また、分子中の水酸基により素地との優れた結合力が得られるため、特に優れた耐食性（バリアー性）が得られる。さらに、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)として、特に活性水素を有するピラゾール化合物及び／又は活性水素を有するトリアゾール化合物を用いることにより、より優れた耐食性（バリアー性）が得られる。

【0035】従来技術のように皮膜形成有機樹脂に単にヒドラジン誘導体を混合しただけでは、腐食抑制の向上効果はほとんど認められない。その理由は、皮膜形成有機樹脂の分子中に組み込まれていないヒドラジン誘導体は、第1層皮膜中の金属とキレート化合物を形成するものの、そのキレート化合物は低分子量のため緻密なバリアー層にはならないためであると考えられる。これに対して、本発明のように皮膜形成有機樹脂の分子中にヒドラジン誘導体を組み込むことにより、格段に優れた腐食抑制効果が得られる。

【0036】また、本発明の有機被覆鋼板では、上記のような特定の反応生成物からなる有機皮膜中に、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y) (自己補修性発現物質)を適量配合することにより、特に優れた防食性能(自己修復効果)を得ることができる。この特定の有機皮膜中に上記(a)~(f)の成分を配合したことにより得られる防食機構は以下のように考えられる。

【0037】まず、上記(a)~(d)の成分は沈殿作用によって自己補修性を発現するもので、その反応機構は以下のステップで進むと考えられる。

【第1ステップ】：腐食環境下において、めっき金属である亜鉛やアルミニウムよりも単なるカルシウムが優先溶解する。

【第2ステップ】：リン酸塩の場合、加水分解反応により解離したリン酸イオンと上記第1ステップで優先溶解したカルシウムイオンが錯形成反応を起こし、また酸化ケイ素の場合、表面に上記第1ステップで優先溶解したカルシウムイオンが吸着し、表面電荷を電気的中和して凝集する。その結果、いずれの場合も緻密且つ難溶性の保護皮膜が生成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

【0038】また、上記(e)の成分は不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。また、上記(f)の成分は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムが、上記(f)の成分が有する窒素や硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。一般の有機皮膜中に上記(a)~(f)の成分を配合した場合でも、ある程度の防食効果は得られるが、本発明のように特定のキレート変性樹脂からなるバリア性に優れた有機皮膜中に上記(a)~(f)の自己補修性発現物質を配合したことにより、両者の効果(バリア性と自己補修性)が複合化し、これにより極めて優れた防食効果が発揮されるものと考えられる。

【0039】また、上記(a)~(d)、(e)、(f)の各成分によって得られる自己補修効果からして、より高度な自己補修性を得るには上記(e)及び/

又は(f)を必須成分とし、これに他の成分を複合させた以下のような組み合わせの防錆添加成分(Y)を調整(配合)するのが好ましく、特に、下記(6)及び(7)の場合に最も高度な自己補修性(すなわち、耐白錆性)が得られる。

【0040】(1) (e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

10 (2) (e) モリブデン酸塩、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

(3) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(4) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

20 【0041】(5) (e) モリブデン酸塩、及び(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分

(6) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

30 (7) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

【0042】また、本発明の有機被覆鋼板は以上述べたような機構によって高度な耐食性を有するため、これら皮膜の付着量を十分に低減させること、具体的には第1層皮膜の成分(α)とP2O5換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量を6~1000mg、第2層皮膜の付着量を0.1g/m²以上、0.5g/m²未満とすることができ、これによって優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板とすることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明の有機被覆鋼板のベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板(電気めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板)、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、

Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-5%Al合金めっき鋼板）、Zn-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mgめっき鋼板、さらにはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。

【0044】また、上記のようなめっきのうち、同種又は異種のを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。また、本発明の有機被覆鋼板のベースとなるアルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板などを用いることができる。また、めっき鋼板としては、鋼板面に予めNiなどの薄目付めっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。めっき方法としては、電解法（水溶液中での電解又は非水溶媒中での電解）、溶融法及び気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することもできる。

【0045】また、後述するような二層皮膜をめっき皮膜表面に形成した際に皮膜欠陥やムラが生じないようにするため、必要に応じて、予めめっき皮膜表面にアルカリ脱脂、溶剤脱脂、表面調整処理（アルカリ性の表面調整処理、酸性の表面調整処理）などの処理を施しておくことができる。また、有機被覆鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、必要に応じて予めめっき皮膜表面に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）を含む酸性又はアルカリ性水溶液による表面調整処理を施しておくこともできる。また、電気亜鉛めっき鋼板を下地鋼板として用いる場合には、黒変を防止する目的で電気めっき浴に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）を添加し、めっき皮膜中にこれらの金属を1ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

【0046】次に、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される第1層皮膜である複合酸化皮膜について説明する。この複合酸化皮膜は、従来の酸化リチウムと酸化ケイ素からなる皮膜組成物に代表されるアルカリシリケート処理皮膜とは全く異なり、(α)酸化物微粒子（好ましくは、酸化ケイ素）と、(β)リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する（好ましくは、主成分として含有する）複合酸化皮膜である。

【0047】前記成分(α)である酸化物微粒子としては、耐食性の観点から特に酸化ケイ素（SiO₂微粒子）が好ましい。また、酸化ケイ素の中でもコロイダルシリカが最も好ましい。コロイダルシリカとしては、例

えば、日産化学工業（株）製のスノーテックスO、スノーテックスOS、スノーテックスOXS、スノーテックスOUP、スノーテックスAK、スノーテックスO40、スノーテックスOL、スノーテックスOL40、スノーテックスOZL、スノーテックスXS、スノーテックスS、スノーテックスNXS、スノーテックスNS、スノーテックスN、スノーテックスQAS-25、触媒化成工業（株）製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業（株）製アデライトAT-20～50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Qなどを用いることができる。

【0048】これらの酸化ケイ素の中でも、特に粒子径が14nm以下のもの、さらには好ましくは8nm以下のものが耐食性の観点から望ましい。また、酸化ケイ素としては、乾式シリカ微粒子を皮膜組成物溶液に分散させたものを用いることもできる。この乾式シリカとしては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジル200、アエロジル3000、アエロジル300CF、アエロジル380などを用いることができ、なかでも粒子径12nm以下、さらに好ましくは7nm以下のものが望ましい。

【0049】酸化物微粒子としては、上記の酸化ケイ素のほかに、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなどのコロイド溶液、微粉末などを用いることもできる。耐食性および溶接性の観点から上記成分(α)の好ましい付着量は0.01～3000mg/m²、より好ましくは0.1～1000mg/m²、さらに好ましくは1～500mg/m²である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(α)の好ましい付着量は1～600mg/m²である。

【0050】前記成分(β)であるリン酸及び／又はリン酸化合物は、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などこれらの金属塩や化合物などの1種又は2種以上を皮膜組成物中に添加することにより皮膜成分として配合することができる。また、皮膜組成物に有機リン酸やそれらの塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩）の1種以上を添加してもよい。また、そのなかでも第一リン酸塩が皮膜組成物溶液の安定性の面から好適である。

【0051】また、リン酸塩として第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウムの1種以上を皮膜組成物溶液に添加すると、耐食性がより改善される傾向が認められた。その理由は明らかでないが、これらのアンモニウム塩を使用した場合には、皮膜組成物溶液のpHを高くしても液がゲル化しない。

一般に、アルカリ域では金属塩が不溶性となるため、pHの高い皮膜組成物溶液から皮膜が形成される場合に、より難溶性の化合物が乾燥過程で生じるものと考えられる。

【0052】皮膜中でのリン酸、リン酸化合物の存在形態も特別な限定はなく、また、結晶若しくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中でのリン酸、リン酸化合物のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。耐食性および溶接性などの観点から上記成分(β)の好ましい付着量はP₂O₅量換算で0.01~300 10 0mg/m²、より好ましくは0.1~1000mg/m²、さらに好ましくは1~500mg/m²である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(β)の好ましい付着量は1~600mg/m²である。

【0053】前記成分(γ)であるMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属が皮膜中に存在する形態は特に限定されず、金属として、或いは酸化物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などの化合物若しくは複合化合物として存在してよい。これらの化合物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などのイオン性、溶解度などについても特に限定されない。

【0054】成分(γ)である上記各元素は皮膜中でリン酸、リン酸化合物及び酸化物微粒子と複合化合物を形成し、緻密なバリアー性皮膜を形成して耐食性向上に寄与する。これらの元素のうちMgは、腐食環境下でカソード反応によってOH⁻イオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のMg(OH)₂として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。Mnは、腐食環境下でカソード反応によってOH⁻イオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のリン酸塩若しくは水酸化物として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、ユーザーで鋼板表面の加工油、防錆油、揮発油等をアルカリ脱脂で洗浄する場合には、Mnのリン酸塩はアルカリ環境下で溶解し難いので、極めて好適である。Alは、腐食環境下でカソード反応によってOH⁻イオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のリン酸塩として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、ユーザーで鋼板表面の加工油、防錆油、揮発油等をアルカリ脱脂で洗浄する場合には、Alのリン酸塩はアルカリ環境下で溶解し難いので、極めて好適である。

【0055】皮膜中に成分(γ)を導入する方法としては、Mg、Mn、Alのリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、有機酸塩などとして皮膜組成物に添加すればよい。耐食性および皮膜外観の低下防止の観点から上記成分(γ)の好ましい付着量は金属量換算で0.01~1 50

000mg/m²、より好ましくは0.1~500mg/m²、さらに好ましくは1~100mg/m²ある。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(γ)の好ましい付着量は1~600mg/m²である。

【0056】複合酸化物皮膜の構成成分である、(α)酸化物微粒子と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)のモル比(α)/(γ) 10 (但し、成分(γ)は前記金属の金属換算量)は0.1~20、望ましくは0.1~10とすることが好ましい。このモル比(α)/(γ)が0.1未満では酸化物微粒子の添加効果が十分に得られず、一方、20を超えると酸化物微粒子が皮膜の緻密化を阻害してしまう。

【0057】また、複合酸化物皮膜の構成成分である、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)のモル比(γ)/(β) 20 (但し、成分(β)はP₂O₅換算、成分(γ)は前記金属の金属量換算)は0.1~1.5とすることが好ましい。このモル比が0.1未満では、可溶性のリン酸によって複合酸化物皮膜の難溶性が損なわれ、耐食性が低下するため好ましくない。また、モル比が1.5を超えると処理液安定性が著しく低下するため好ましくない。

【0058】複合酸化物皮膜中には、皮膜の加工性、耐食性を向上させることを目的として、さらに有機樹脂を配合することができる。この有機樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルエチレン共重合体、アクリルスチレン共重合体、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン樹脂などの1種又は2種以上を用いることができる。これらは水溶性樹脂及び/又は水分散性樹脂として皮膜中に導入できる。さらに、これらの水系樹脂に加えて、水溶性エポキシ樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性ブタジエンラバー(SBR、NBR、MBR)、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物などを架橋剤として併用することが有効である。

【0059】複合酸化物皮膜中には、耐食性をさらに向上させるための添加剤として、さらに、ポリリン酸塩、リン酸塩(例えば、リン酸亜鉛、リン酸二水素アルミニウム、亜リン酸亜鉛など)、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩(例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機リン酸及びその塩(例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩など)、有機インヒビター(例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など)、有機化合物(例えば、ポリエチレングリコールなど)などの1種又は2種以上を配合してもよい。

【0060】さらに、その他の添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することもできる。

【0061】また、複合酸化物皮膜中には、有機被覆銅板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）の1種以上を添加してもよい。なかでもNiイオンの添加が最も好ましい。この場合、鉄族金属イオンの濃度としては、処理組成物中の金属量換算での成分（ γ ）1M（金属換算）に対して1/10000M以上あれば所望の効果が得られる。鉄族イオン濃度の上限は特に定めないが、濃度の増加に伴い耐食性に影響を及ぼさない程度とするのが好ましく、成分（ γ ）1M（金属換算）に対して1M、望ましくは1/100M程度とするのが好ましい。

【0062】複合酸化物皮膜の膜厚は0.005～3 μ m、好ましくは0.01～2 μ m、より好ましくは0.1～1 μ m、さらに好ましくは0.2～0.5 μ mとする。複合酸化物皮膜の膜厚が0.005 μ m未満では耐食性が低下する。一方、膜厚が3 μ mを超えると、溶接性などの導電性が低下する。また、複合酸化物皮膜をその付着量で規定する場合、上記成分（ α ）、上記成分（ β ）のP₂O₅換算量、上記成分（ γ ）の金属換算量を含めた合計付着量を6～3600mg/m²、好ましくは10～1000mg/m²、さらに好ましくは50～500mg/m²、特に好ましくは100～500mg/m²、最も好ましくは200～400mg/m²とすることが適当である。この合計付着量が6mg/m²未満では耐食性が低下し、一方、合計付着量が3600mg/m²を超えると、導電性が低下するため溶接性などが低下する。

【0063】また、耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を得たい場合には、上記成分（ α ）とP₂O₅換算量での上記成分（ β ）とMg、Mn及びAlの金属換算量での上記（ γ ）の合計付着量を6～1000mg/m²、好ましくは10～600mg/m²とすることが適当である。この合計付着量が6mg/m²未満では耐食性が不十分であり、一方、合計付着量が1000mg/m²を超えると所望とする極めて高度な導電性及びスポット溶接性が得られない。

【0064】次に、上記複合酸化物皮膜の上部に第2層皮膜として形成される有機皮膜について説明する。本発

明において、複合酸化物皮膜の上部に形成される有機皮膜は、皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）との反応生成物（X）と、自己補修性発現物質である下記（a）～（f）のうちのいずれかの防錆添加成分（Y）、

- （a）Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- （b）Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- （c）カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- （d）カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- （e）モリブデン酸塩
- （f）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

若しくは上記（e）及び／又は（f）に他の成分を配合した防錆添加成分（Y）とを含み、さらに、必要に応じて固形潤滑剤（Z）が配合された膜厚が0.1～5 μ mの有機皮膜である。

【0065】皮膜形成有機樹脂（A）の種類としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物（B）が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はない。この皮膜形成有機樹脂（A）としては、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル系共重合体樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、及びこれらの樹脂の付加物又は縮合物などを挙げることができ、これらのうちの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0066】また、皮膜形成有機樹脂（A）としては、反応性、反応の容易さ、防食性などの点から、樹脂中にエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂（D）が特に好ましい。このエポキシ基含有樹脂（D）としては、一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物（B）が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はなく、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の付加物若しくは縮合物などが挙げられ、これらのエポキシ基含有樹脂の1種を単独で又は2種以上混合して用いることができる。

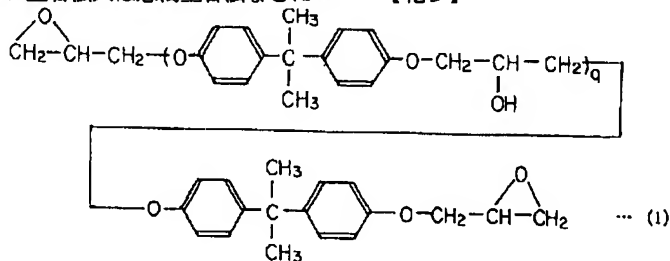
【0067】また、これらのエポキシ基含有樹脂（D）の中でも、めっき表面との密着性、耐食性の点からエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂が特に好適である。またその中でも、酸素などの腐食因子に対して優れた遮断性を

有する熱硬化性のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が最適であり、とりわけ高度な導電性及びスポット溶接性を得るために皮膜の付着量を低レベルにする場合には特に有利である。

【0068】上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、若しくはこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が1500以上であることが好適である。

【0069】上記変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを例示できる。

【0070】上記エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分とを、溶液重合法、エマルジョン重合法又は懸濁重合法などに*



(q: 0~50)

このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂の製造法は当業界において広く知られている。また、上記化学構造式において、qは0~50、好ましくは1~40、特に好ましくは2~20である。なお、皮膜形成有機樹脂(A)は、有機溶剤溶解型、有機溶剤分散型、水溶解型、水分散型のいずれであってもよい。

【0074】本発明では皮膜形成有機樹脂(A)の分子中にヒドラジン誘導体を付与することを狙いとしており、このため活性水素含有化合物(B)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)であることが必要である。

*よって合成した樹脂を挙げることができる。

【0071】上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-, iso-若しくはtert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のC1~24アルキルエステル; アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドのC1~4アルキルエーテル化物; N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0072】また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば特別な制約はない。また、このエポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0073】前記エポキシ樹脂として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応生成物である下記(1)式に示される化学構造を有する樹脂であり、このエポキシ樹脂は特に耐食性に優れているため好ましい。

【化3】

40※【0075】皮膜形成有機樹脂(A)がエポキシ基含有樹脂である場合、そのエポキシ基と反応する活性水素含有化合物(B)として例えば以下に示すようなものを例示でき、これらの1種又は2種以上を使用できるが、この場合も活性水素含有化合物(B)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。

- ・活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
- ・アンモニア、カルボン酸などの有機酸
- ・塩化水素などのハロゲン化水素

・アルコール類、チオール類
 ・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤

【0076】前記活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

① カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；

② ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；

【0077】③ 1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 3-ジヒドロ-3-オキソ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；

【0078】④ 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；

⑤ 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

⑥ マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4, 5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4, 5-ジブromo-3-ピリダゾン、6-メチル-4, 5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物

【0079】また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。これらのヒドラジン誘導体は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0080】活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記活性水素を有するアミン化合物の代表例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

① ジエチレントリアミン、ヒドロキシアミンエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸と例えば1

00~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物；

【0081】② ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i s o-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

③ モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られた第2級アミン含有化合物；

④ モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2' (アミノプロボキシ) エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物；

【0082】活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体又は第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。

【0083】4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0084】皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)は、皮膜形成有機樹脂(A)と活性水素含有化合物(B)とを10~300℃、好ましくは50~150℃で約1~8時間程度反応させて得られる。

【0085】この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの水酸基を

有するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種又は2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性などの面からは、ケトン系又はエーテル系の溶剤が特に好ましい。

【0086】皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との配合比率は、固形分の割合で皮膜形成有機樹脂(A)100重量部に対して、活性水素含有化合物(B)を0.5~20重量部、特に好ましくは1.0~10重量部とするのが望ましい。

【0087】また、皮膜形成有機樹脂(A)がエポキシ基含有樹脂(D)である場合には、エポキシ基含有樹脂(D)と活性水素含有化合物(B)との配合比率は、活性水素含有化合物(B)の活性水素基の数とエポキシ基含有樹脂(D)のエポキシ基の数との比率〔活性水素基数/エポキシ基数〕が0.01~10、より好ましくは0.1~8、さらに好ましくは0.2~4とすることが耐食性などの点から適当である。

【0088】また、活性水素含有化合物(B)中における活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)の割合は10~100モル%、より好ましくは30~100モル%、さら好ましくは40~100モル%とすることが適当である。活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)の割合が10モル%未満では有機皮膜に十分な防錆機能を付与することができず、得られる防錆効果は皮膜形成有機樹脂とヒドラジン誘導体を単に混合して使用した場合と大差なくなる。

【0089】本発明では緻密なバリアー皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、(1)イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素及びベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1~5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

【0090】上記(1)の硬化方法で用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族(複素環を含む)又は芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下

のものが例示できる。

① m-又はp-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、o-又はp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

【0091】② 上記①の化合物単独又はそれらの混合物と多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールアプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど)との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して使用できる。

【0092】また、ポリイソシアネート化合物の保護剤(ブロック剤)としては、例えば、

① メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコールなどの脂肪族モノアルコール類

② エチレングリコール及び/又はジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル(n-, iso)、ブチル(n-, iso, sec)などのモノエーテル

③ フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール

④ アセトキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム

などが使用でき、これらの1種又は2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0093】このようなポリイソシアネート化合物(E)は、硬化剤として皮膜形成有機樹脂(A)に対し、(A)/(E)=95/5~55/45(不揮発分の重量比)、好ましくは(A)/(E)=90/10~65/35の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があり、これを(A)/(E)=55/45を超えて配合すると有機皮膜の密着性を劣化させてしまう。さらに、有機皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動し、塗膜の硬化阻害や密着性不良を起こしてしまう。このような観点から、ポリイソシアネート化合物(E)の配合量は(A)/(E)=55/45以下とすることが好ましい。

【0094】なお、皮膜形成有機樹脂(A)は以上のような架橋剤(硬化剤)の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン

酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。また、例えば皮膜形成有機樹脂(A)にエポキシ基含有樹脂を使用する場合、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステルなどの樹脂を混合して用いることもできる。

【0095】本発明では、有機皮膜中に自己補修性発現物質である下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩
- (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を配合した防錆添加成分(Y)を添加する。これら成分(a)～(f)による防食機構については先に述べた通りである。

【0096】上記成分(a)、(b)中に含まれるCaイオン交換シリカは、カルシウムイオンを多孔質シリカゲル粉末の表面に固定したもので、腐食環境下でCaイオンが放出されて沈殿膜を形成する。Caイオン交換シリカとしては任意のものをを用いることができるが、平均粒子径が6 μ m以下、望ましくは4 μ m以下のものが好ましく、例えば、平均粒子径が2～4 μ mのものをを用いることができる。Caイオン交換シリカの平均粒子径が6 μ mを超えると耐食性が低下するとともに、塗料組成物中での分散安定性が低下する。

【0097】Caイオン交換シリカ中のCa濃度は1wt%以上、望ましくは2～8wt%であることが好ましい。Ca濃度が1wt%未満ではCa放出による防錆効果が十分に得られない。なお、Caイオン交換シリカの表面積、pH、吸油量については特に限定されない。

【0098】以上のようなCaイオン交換シリカとしては、商品名でW.R.Grace&Co.製のSHIELDEX C303(平均粒子径2.5～3.5 μ m、Ca濃度3wt%)、SHIELDEX AC3(平均粒子径2.3～3.1 μ m、Ca濃度6wt%)、SHIELDEX AC5(平均粒子径3.8～5.2 μ m、Ca濃度6wt%)、富士シリシア化学(株)製のSHIELDEX(平均粒子径3 μ m、Ca濃度6～8wt%)、SHIELDEX SY710(平均粒子径2.2～2.5 μ m、Ca濃度6.6～7.5wt%)などを用いることができる。

【0099】上記成分(a)、(b)、(d)中に含まれるリン酸塩は、単塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、

リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩又は亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸塩を含む。

【0100】上記成分(c)、(d)中に含まれるカルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの1種または2種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む単塩のほか、リン酸カルシウム・亜鉛、リン酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。

【0101】上記成分(b)、(c)、(d)中に含まれる酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、乾式シリカのいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、水系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業(株)製のスノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスS、触媒化成工業(株)製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業(株)製のアデライトAT-20～50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Qなどを用いることができる。

【0102】また、溶剤系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業(株)製のオルガノシリカゾルMA-ST-M、オルガノシリカゾルIPA-ST、オルガノシリカゾルEG-ST、オルガノシリカゾルE-ST-ZL、オルガノシリカゾルNPC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST-ZL、オルガノシリカゾルXBA-ST、オルガノシリカゾルMIBK-ST、触媒化成工業(株)製のOSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722などを用いることができる。

【0103】特に、有機溶剤分散型シリカゾルは、分散性に優れ、ヒュームドシリカよりも耐食性に優れている。また、ヒュームドシリカとしては、例えば、商品名で日本アエロジル(株)製のAEROSIL R971、AEROSIL R812、AEROSIL R811、AEROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 300CFなどを用いることができ

る。

【0104】微粒子シリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制することができると考えられている。耐食性の観点からは、微粒子シリカは粒子径が5～50nm、望ましくは5～20nm、さらに好ましくは5～15nmのものをを用いるのが好ましい。

【0105】前記成分(e)のモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えばオルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、単塩、複塩などの全ての塩を含み、複塩としてはリン酸モリブデン酸塩などが挙げられる。

【0106】上記成分(f)の有機化合物のうち、トリアゾール類としては、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが、またチアジアゾール類としては、5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどが、またチアゾール類としては、2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが、またチウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが、それぞれ挙げられる。

【0107】上記成分(a)において、Caイオン交換シリカ(a1)とリン酸塩(a2)の配合比は固形分の重量比で(a1)/(a2)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(a1)/(a2)が1/99未満では、カルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンが十分供給されないため、耐食性が却って低下してしまう。

【0108】上記成分(b)において、Caイオン交換シリカ(b1)とリン酸塩(b2)と酸化ケイ素(b3)の配合比は固形分の重量比で(b1)/(b2)+(b3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また(b2)/(b3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(b1)/(b2)+(b3)が1/99未満又は(b2)/(b3)が1/99未満では、カルシウム溶出量やリ

ン酸イオン量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、(b1)/(b2)+(b3)が99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、また、(b2)/(b3)が99/1を超えると溶出したカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、いずれの場合も耐食性が却って低下してしまう。

【0109】上記成分(c)において、カルシウム化合物(c1)と酸化ケイ素(c2)の配合比は固形分の重量比で(c1)/(c2)=1～99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(c1)/(c2)が1/99未満では、カルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、耐食性が却って低下してしまう。

【0110】上記成分(d)において、カルシウム化合物(d1)とリン酸塩(d2)と酸化ケイ素(d3)の配合比は固形分の重量比で(d1)/(d2)+(d3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また、(d2)/(d3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(d1)/(d2)+(d3)が1/99未満又は(d2)/(d3)が1/99未満では、カルシウム溶出量やリン酸イオン量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、(d1)/(d2)+(d3)が99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、また、(d2)/(d3)が99/1を超えると溶出したカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、いずれの場合も耐食性が却って低下してしまう。

【0111】上記の防錆添加成分(a)～(f)は、先に述べたように腐食環境下において沈殿効果(成分(a)～(d)の場合)、不動化効果(成分(e)の場合)、吸着効果(成分(f)の場合)により、それぞれ保護皮膜を形成する。特に本発明では、基体樹脂である特定のキレート形成樹脂に上記成分(a)～(f)のいずれかを配合することにより、キレート形成樹脂によるバリア効果と上記成分(a)～(f)による自己補修効果とが複合化することによって極めて優れた防食効果

が発揮される。

【0112】また、上記(a)～(d)、(e)、(f)の各成分によって得られる自己補修効果(上述した3つのタイプの保護皮膜形成効果)からして、より高度な自己補修性を得るには上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した以下のような組み合わせの防錆添加成分(Y)を調整(配合)するのが好ましく、特に、下記(6)及び(7)の場合に最も高度な自己補修性(すなわち、耐白錆性)が得られる。

(1) (e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(2) (e) モリブデン酸塩、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

【0113】(3) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(4) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

(5) (e) モリブデン酸塩、及び(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分

【0114】(6) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(7) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分ここで、適用し得るカルシウム化合物、リン酸塩、酸化ケイ素、Caイオン交換シリカについては、先に(a)～(d)の成分に関して述べたものと同様である。

【0115】上記(1)の(e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(e)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0116】ここで、(e)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0117】上記(2)の(e) モリブデン酸塩及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、(e)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(e)/(i)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。ここで、(e)/(i)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0118】上記(3)の(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(f)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(f)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また、(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0119】ここで、(f)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0120】上記(4)の(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、(f)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(f)/(i)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。ここで、(f)/(i)が1/99未満

又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0121】上記(5)の(e)モリブデン酸塩、及び(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分において、(e)及び(f)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。ここで、(e)/(f)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0122】上記(6)の(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g)カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h)リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(f)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(e)/(g)+(h)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(f)/(g)+(h)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。

【0123】ここで、(e)/(f)、(e)/(g)+(h)、(f)/(g)+(h)が、それぞれ1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0124】上記(7)の(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i)Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(f)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(e)/(i)=1/99~99/1、好ましく

は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(f)/(i)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。ここで、(e)/(f)、(e)/(i)、(f)/(i)が、それぞれ1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0125】有機樹脂皮膜中での上記防錆添加成分(Y)の配合量(上記成分(a)~(f)のうちのいずれか、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した自己補修性発現物質の合計の配合量)は、皮膜形成用の樹脂組成物である反応生成物(X)(皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物)100重量部(固形分)に対して、1~100重量部(固形分)、好ましくは5~80重量部(固形分)、さらに好ましくは10~50重量部(固形分)とする。防錆添加成分(Y)の配合量が1重量部未満では耐食性向上効果が小さい。一方、配合量が100重量部を超えると、耐食性が低下するので好ましくない。

【0126】また、有機皮膜中には上記の防錆添加成分に加えて、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子(例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど)、リンモリブデン酸塩(例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機リン酸及びその塩(例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、有機インヒビター(例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など)などの1種又は2種以上を添加できる。

【0127】有機皮膜中には、さらに必要に応じて、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤(Z)を配合することができる。本発明に適用できる固形潤滑剤(Z)としては、例えば、以下のようなものが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。。

- (1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など
- (2) フッ素樹脂微粒子：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂(ポリ4フッ化エチレン樹脂など)、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など

【0128】また、この他にも、脂肪酸アミド系化合物(例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど)、金属石けん類(例えば、ステ

アリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど)、金属硫化物(例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど)、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの1種又は2種以上を用いてもよい。

【0129】以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子(なかでも、ポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子)が好適である。ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヘキスト社製のセリダスト 9615A、セリダスト 3715、セリダスト 3620、セリダスト 3910、三洋化成(株)製のサンワックス 131-P、サンワックス 161-P、三井石油化学(株)製のケミパール W-100、ケミパール W-200、ケミパール W-500、ケミパール W-800、ケミパール W-950などを用いることができる。

【0130】また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましく、例えば、ダイキン工業(株)製のルブロン L-2、ルブロン L-5、三井・デュボン(株)製のMP1100、MP1200、旭アイシーアイフロロポリマーズ(株)製のフルオンディスパージョン AD1、フルオンディスパージョン AD2、フルオン L141J、フルオン L150J、フルオン L155Jなどが好適である。また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

【0131】有機皮膜中での固形潤滑剤(Z)の配合量は、皮膜形成用の樹脂組成物である反応生成物(X)(皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物)100重量部(固形分)に対して、1~80重量部(固形分)、好ましくは3~40重量部(固形分)とする。固形潤滑剤(Z)の配合量が1重量部未満では潤滑効果が乏しく、一方、配合量が80重量部を超えると塗装性が低下するので好ましくない。

【0132】本発明の有機被覆鋼板が有する有機皮膜は、通常、皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)(樹脂組成物)を主成分とし、これに自己補修性発現物質である、(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれか、若しく

は上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y)が配合され、必要に応じて、固形潤滑剤(Z)及び硬化剤などが添加されるが、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料(例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など)、着色染料(例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など)、無機顔料(例えば、酸化チタンなど)、キレート剤(例えば、チオールなど)、導電性顔料(例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など)、カップリング剤(例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など)、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することができる。

【0133】また、上記主成分および添加成分を含む皮膜形成用の塗料組成物は、通常、溶媒(有機溶剤及び/又は水)を含有し、さらに必要に応じて中和剤などが添加される。上記有機溶剤としては、上記皮膜形成有機樹脂(A)と活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)を溶解または分散でき、塗料組成物として調整できるものであれば特別な制約なく、例えば、先に例示した種々の有機溶剤を使用することができる。上記中和剤は、皮膜形成有機樹脂(A)を中和して水性化するために必要に応じて配合されるものであり、皮膜形成有機樹脂(A)がカチオン性樹脂である場合には酢酸、乳酸、蟻酸などの酸を中和剤として使用することができる。

【0134】以上述べたような有機皮膜は上記複合酸化物皮膜の上部に形成される。有機皮膜の乾燥膜厚は0.1~5 μm 、好ましくは0.3~3 μm 、さらに好ましくは0.5~2 μm とする。有機皮膜の膜厚が0.1 μm 未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が5 μm を超えると導電性、加工性が低下する。また、耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を得たい場合には、有機皮膜の付着量を0.1 g/m^2 以上、0.5 g/m^2 未満、好ましくは0.15 g/m^2 以上、0.5 g/m^2 未満とすることが適当である。有機皮膜の付着量が0.1 g/m^2 未満では耐食性が不十分であり、一方、付着量が0.5 g/m^2 以上では所望とする極めて高度な導電性及びスポット溶接性が得られない。

【0135】亜鉛めっき鋼板に表面に、表2及び表3のNo.1の第1層皮膜用組成物からなる本発明条件を満足する複合酸化物皮膜(成分(α)とP2O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量:359 mg/m^2)を形成し、その上部に表4のNo.1の第2層皮膜用樹脂組成物(基体樹脂:熱硬化性エポキシ樹脂)の固形分100重量部に対して表5のNo.15の防錆添加成分を15重量部配合した皮膜用組成物からなる有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と耐食性との関係を調べた結果を図1に、同じく有機皮膜の付着量とスポット溶接性との関係を調べた結果を図2に、同じく

有機皮膜の付着量と導電性との関係を調べた結果を図3に、それぞれ示す。なお、耐食性は〔実施例1〕において耐白錆性を評価した複合腐食試験(CCT)を行い、20サイクル後の白錆発生面積率をもとに〔実施例1〕と同様の評価基準で評価した。また、スポット溶接性と導電性については〔実施例2〕と同様の試験を行い、同様の評価基準で評価した。

【0136】図1によれば有機皮膜の付着量が多くなるほどの耐食性は向上し、付着量を 0.1 g/m^2 以上、好ましくは 0.15 g/m^2 以上とすることにより良好な耐食性が得られていることが判る。一方、図2によれば有機皮膜の付着量が 0.5 g/m^2 以上となるとスポット溶接性(スポット連続打点性)が急激に低下し、また、図3によれば有機皮膜の付着量が 0.5 g/m^2 以上となると導電性も急激に悪化していることが判る。以上の理由から、優れた耐食性と特に高度な導電性及びスポット溶接性を得るためには、有機皮膜の付着量を 0.1 g/m^2 以上、 0.5 g/m^2 未満、好ましくは 0.15 g/m^2 以上、 0.5 g/m^2 未満とすることが適当である。

【0137】次に、本発明の有機被覆鋼板の製造方法について説明する。本発明の有機被覆鋼板は、上述した複合酸化物皮膜の構成成分を含む処理液で亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理(処理液を塗布)した後、加熱乾燥させ、次いでその上層に、上述した皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)を含み(好ましくは主成分とする)、これに(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれか、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y)が添加され、さらに必要に応じて固形潤滑剤(Z)などが添加された塗料組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより製造される。なお、めっき鋼板の表面は、上記処理液を塗布する前に必要に応じてアルカリ脱脂処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理などの前処理を施すことができる。

【0138】亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理液で処理し、複合酸化物皮膜を形成するには、(イ)酸化物微粒子と、(ロ)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(ハ)Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を

含む複合化合物からなる群の中から選ばれる1種以上と、を含有し、さらに必要に応じて上述した各添加成分(有機樹脂成分、鉄族金属イオン、腐食抑制剤、その他の添加剤)を添加した処理液(水溶液)で処理し、しかる後加熱乾燥させることが好ましい。

【0139】ここで、上記処理液としては、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP2O5換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)/(ハ)/(ロ)= $0.1\sim 20$ 、好ましくは $0.1\sim 10$ 、モル比(ハ)/(ロ)= $0.1\sim 1.5$ を満足するように調整された処理液を用いる。前記モル比(イ)/(ハ)が 0.1 未満では酸化物微粒子の添加効果が十分に得られず、一方、 20 を超えると酸化物微粒子が皮膜の緻密化を阻害してしまう。また、上記モル比(ハ)/(ロ)が 0.1 未満ではMgなどの金属成分の添加に効果が十分に得られず、一方、 1.5 を超えると、処理液安定性が低下してしまう。

【0140】添加成分(イ)である酸化物微粒子としては酸化ケイ素(SiO_2 微粒子)が最も好ましい。この酸化ケイ素は処理液中で安定な水分散性のシリカ微粒子であればよく、市販のシリカゾルや水分散性のケイ酸オリゴマーなどを用いることができる。但し、ヘキサフルオロケイ酸などのフッ化物は腐食性が強く、人体への影響も大きいので、作業環境への影響などの観点から使用しないことが望ましい。処理液中での酸化物微粒子の添加量(酸化ケイ素の場合は SiO_2 量としての添加量)は $0.001\sim 3.0$ モル/L、好ましくは $0.05\sim 1.0$ モル/L、さらに好ましくは $0.1\sim 0.5$ モル/Lとするのが適当である。酸化物微粒子の添加量が 0.001 モル/L未満では添加による効果が十分でなく、耐食性が劣る傾向がある。一方、添加量が 3.0 モル/Lを超えると皮膜の耐水性が悪くなり、結果的に耐食性も劣化する傾向がある。

【0141】添加成分(ロ)であるリン酸及び/又はリン酸化合物としては、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸、メタリン酸及びこれらの無機塩(例えば、第一リン酸アルミニウムなど)、亜リン酸、亜リン酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩などのリン酸含有の化合物が、水溶液中で溶解した際に生じるアニオン、あるいは金属カチオンとの錯イオンとして存在している形態、遊離酸として存在している形態、無機塩として水分散状態で存在している形態など全てを含み、本発明におけるリン酸成分の量は処理液中で存在するこれら全ての形態の合計をP2O5換算として規定する。

【0142】処理液中でのリン酸および/またはリン酸化合物の添加量はP2O5換算で $0.001\sim 6.0$ モル/L、好ましくは $0.02\sim 1.0$ モル/L、さらに好ましくは $0.1\sim 0.8$ モル/Lとするのが適当である。リン酸及び/又はリン酸化合物の添加量が 0.00

1モル/L未満では添加による効果が十分でなく、耐食性が劣る傾向がある。一方、添加量が6.0モル/Lを超えると過剰のリン酸イオンが湿潤環境においてめっき皮膜と反応し、腐食環境によってはめっき素地の腐食を促進し、変色やシミ状錆発生要因となる。また、添加成分(ロ)としては、耐食性の優れた複合酸化物を得ることができるため、リン酸アンモニウム塩を使用することも有効である。リン酸アンモニウム塩としては、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウムなどの1種または2種以上を用いることが好ましい。

【0143】添加成分(ハ)の処理液中での存在形態は化合物や複合化合物でもよいが、特に優れた耐食性を得るためにはMg、Mn、Alの金属イオン又はMg、Mn、Alの金属が含まれる水溶性イオンの形態が特に好ましい。なお、添加成分(ハ)のイオンを金属塩として供給するために、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン、ホウ酸イオンなどのアニオンが処理液中に添加されてもよい。本発明におけるMg、Mn、Alの成分の量は処理液中で存在するこれら全ての形態の合計を金属量換算として規定する。処理液中での上記添加成分(ハ)の添加量は、金属量換算の合計で0.001~3.0モル/L、好ましくは0.01~0.5モル/Lとするのが適当である。これらの合計の添加量が0.001モル未満では添加による効果が十分に得られず、一方、添加量が3.0モル/Lを超えると、逆にこれらの成分が皮膜のネットワークを阻害するようになり、緻密な皮膜ができにくくなる。また、金属成分が皮膜から溶出しやすくなり、環境によっては外観が変色するなどの欠陥を生じる。

【0144】処理液中にはさらに、添加成分(ニ)として、Ni、Fe、Coのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオンからなる群の中から選ばれる1種以上を適量添加することができ、このような鉄族金属を添加することにより、鉄族金属を添加しない場合に生じる、湿潤環境下におけるめっき最表層の腐食に起因した黒変現象が回避できる。また、これらの鉄族金属のなかでも特にNiの効果が大きく、微量でも優れた効果が認められる。但し、Ni、Coなどの鉄族金属の過剰添加は耐食性劣化につながるため、適量の添加が必要である。

【0145】上記添加成分(ニ)の添加量としては、金属量換算で、金属量換算での添加成分(ハ)1モルに対して1/10000~1モル、望ましくは1/10000~1/100モルの範囲とすることが好ましい。添加成分(ニ)の添加量が添加成分(ハ)1モルに対して1/10000モル未満では添加による効果が十分でなく、一方、添加量が1モルを超えると上記のように耐食性が劣化する。処理液中には、上記添加成分(イ)~(ニ)のほかに、先に述べた皮膜中への添加成分を適量添加してもよい。処理液(水溶液)のpHは0.5~5、好ま

しくは2~4とすることが適当である。処理液がpH0.5未満では処理液の反応性が高くなり過ぎるため皮膜に微細な欠陥部が形成され、耐食性が低下する。一方、処理液がpH5を超えると処理液の反応性が低くなり、めっき皮膜と複合酸化物皮膜との界面の結合が不十分となり、この場合も耐食性が低下する傾向がある。

【0146】めっき鋼板表面に処理液をコーティングする方法としては、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式のいずれでもよく、塗布方式ではロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。処理液の温度に特別な制約はないが、常温~60℃程度が適当である。常温以下では冷却などのための設備が必要となるため不経済であり、一方、60℃を超えると水分が蒸発し易くなるため処理液の管理が難しくなる。

20 【0147】上記のように処理液をコーティングした後、通常、水洗することなく加熱乾燥を行うが、本発明で使用する処理液は下地めっき鋼板との反応により難溶性塩を形成するため、処理後に水洗を行ってもよい。コーティングした処理液を加熱乾燥する方法は任意であり、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などの手段を用いることができる。この加熱乾燥処理は到達板温で50~300℃、望ましくは80~200℃、さらに望ましくは80~160℃の範囲で行うことが好ましい。加熱乾燥温度が50℃未満では皮膜中に水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。一方、加熱乾燥温度が300℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じやすくなり、耐食性が低下する。

30 【0148】以上のようにして亜鉛めっき鋼板またはアルミニウムめっき鋼板の表面に複合酸化物皮膜を形成した後、その上層に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布する。塗料組成物を塗布する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法などの任意の方法を採用できる。塗布法としては、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの方法を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理またはスプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

40 【0149】塗料組成物の塗布後、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行うが、塗料組成物の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。加熱処理は、到達板温で50~350℃、好ましくは80℃~250℃の範囲で行うことが望

ましい。加熱温度が50℃未満では皮膜中の水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、加熱温度が350℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じて耐食性が低下するおそれがある。

【0150】本発明は、以上述べたような皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むものである。したがって、本発明鋼板の形態としては、例えば、以下のようなものがある。

(1) 片面：めっき皮膜-複合酸化皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜

(2) 片面：めっき皮膜-複合酸化皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-公知のリン酸塩処理皮膜など

(3) 両面：めっき皮膜-複合酸化皮膜-有機皮膜

(4) 片面：めっき皮膜-複合酸化皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-複合酸化皮膜

(5) 片面：めっき皮膜-複合酸化皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-有機皮膜

【0151】

【実施例】【実施例1】表2及び表3に示す第1層皮膜形成用の処理液(皮膜組成物)を調整した。また、第2層皮膜形成用の樹脂組成物(反応生成物)を以下のようにして合成した。

【合成例1】EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムブロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール(分子量96)を96部とジブチルアミン(分子量129)を129部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン205部を加えて、固形分60%のピラゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(1)とする。この樹脂組成物(1)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を50mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0152】【合成例2】EP1007(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量2000)4000部とエチレングリコールモノブチルエーテル2239部を四つ口フラスコに仕込み、120℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものを100℃に冷却し、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(分子量84)を168部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン540部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(2)とする。この樹脂組成物(2)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活

性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0153】【合成例3】イソホロンジイソシアネート(イソシアネート当量111)222部とメチルイソブチルケトン34部を四つ口フラスコに仕込み、30~40℃に保ってメチルエチルケトキシム(分子量87)87部を3時間かけて滴下後、40℃に2時間保ち、イソシアネート当量309、固形分90%の部分ブロックイソシアネートを得た。

10 【0154】次いで、EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1496部とビスフェノールA684部、テトラエチルアンモニウムブロマイド1部、メチルイソブチルケトン241部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1090、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、メチルイソブチルケトン1000部を加えてから100℃に冷却し、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール(分子量101)を202部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、上記固形分90%の部分ブロックイソシアネートを230部加え100℃で3時間反応させ、イソシアネート基が消失したことを確認した。さらに、エチレングリコールモノブチルエーテル461部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(3)とする。この樹脂組成物(3)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

30 【0155】【合成例4】EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムブロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、ジブチルアミン(分子量129)を258部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン225部を加えて、固形分60%のエポキシアミン付加物を得た。これを樹脂組成物(4)とする。この樹脂組成物(4)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を含まない活性水素含有化合物との反応生成物である。

50 【0156】上記ようにして合成された樹脂組成物(1)~(4)に硬化剤を配合し、表4に示す樹脂組成物(塗料組成物)を作成した。これら塗料組成物には表5(表5-1及び表5-2)に示す防錆添加成分(自己補修性発現物質)、表6に示す固形潤滑剤を適宜配合し、塗料用分散機(サンドグラインダー)を用いて必要

時間分散させて所望の塗料組成物とした。

【0157】家電、建材、自動車部品用の有機被覆鋼板を得るため、板厚：0.8mm、表面粗さRa：1.0μmの冷延鋼板に各種亜鉛めっき又はアルミニウムめっきを施した表1に示すめっき鋼板を処理原板として用い、このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理及び水洗乾燥した後、表2及び表3に示す処理液（皮膜組成物）をロールコーターで塗布し、加熱乾燥させて第1層皮膜を形成させた。この第1層皮膜の膜厚は、処理液の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。次いで、表4に示す塗料組成物をロールコーターにより塗布し、加熱乾燥して第2層皮膜を形成させ、本発明例及び比較例の有機被覆鋼板を製造した。第2層皮膜の膜厚は、塗料組成物の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。

【0158】得られた有機被覆鋼板について、品質性能（皮膜外観、耐白錆性、アルカリ脱脂後の耐白錆性、塗料密着性、加工性）の評価を行った。その結果を第1層皮膜及び第2層皮膜の皮膜構成等とともに表7～表39に示す。有機被覆鋼板の品質性能の評価は以下のようにして行った。

【0159】(1) 皮膜外観

各サンプルについて、皮膜外観の均一性（ムラの有り無し）を目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。

○：ムラが全くない均一な外観

△：ムラが若干目立つ外観

×：ムラが目立つ外観

【0160】(2) 耐白錆性

各サンプルについて以下に示す複合腐食試験（CCT）を行い、所定サイクル後の白錆発生面積率で評価した。

〔複合腐食試験（CCT）の1サイクル内容〕

3wt%塩水噴霧試験（30℃；0.5時間）

↓

湿潤試験（30℃、95%RH；1.5時間）

↓

熱風乾燥試験（50℃、20%RH；2.0時間）

↓

熱風乾燥試験（30℃、20%RH；2.0時間）

* 40

表 1

No.	種 類	付着量 (g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe:10wt%)	60
4	熔融 Zn-Al 合金めっき鋼板 (Al:55wt%)	90
5	熔融 Zn-5wt% Al-0.5wt% Mg 合金めっき鋼板	90
6	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-6wt% Si 合金めっき)	60

* 評価基準は、以下の通りである。

◎：白錆発生なし

○+：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、10%未満

○-：白錆発生面積率10%以上、25%未満

△：白錆発生面積率25%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上

【0161】(3) アルカリ脱脂後の耐白錆性

各サンプルについて、日本パーカライジング（株）製のアルカリ処理液CLN-364S（60℃、スプレー2分）でアルカリ脱脂を行った後、上記の複合腐食試験（CCT）を行い、所定サイクル後の白錆面積率で評価した。評価基準は、以下の通りである。

◎：白錆発生なし

○+：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、10%未満

○-：白錆発生面積率10%以上、25%未満

△：白錆発生面積率25%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上

【0162】(4) 塗料密着性

各サンプルについて、メラミン系の焼付塗料（膜厚30μm）を塗装した後、沸水中に2時間浸漬し、直ちに基盤目（1mm間隔で10×10の基盤目）のカットを入れて、粘着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：剥離なし

○：剥離面積率5%未満

△：剥離面積率5%以上、20%未満

×：剥離面積率20%以上

30 【0163】(5) 加工性

ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで深絞り成形（無塗油条件）を行い、割れが生ずるまでの成形高さで評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：絞り抜け

○：成形高さ30mm以上

△：成形高さ20mm以上、30mm未満

×：成形高さ20mm未満

【0164】

【表1】

【0165】

* * 【表2】

表 2

【第一層皮膜用組成物】

No.	炭化物微粒子 (イ)		Mg, Mn, Al (ハ)		リン酸・リン酸化合物 (ロ)		有機樹脂	
	種 類	濃 度 (M/L)	種 類	濃 度 (M/L) *1	種 類	濃 度 (M/L) *2	種 類	濃 度 (g/l)
1	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
2	コロイダルシリカ	0.04	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
3	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
4	コロイダルシリカ	0.33	Mn	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
5	コロイダルシリカ	1.8	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
6	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	アクリル-スチレン系水分散性樹脂	180
7	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
8	コロイダルシリカ	0.04	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
9	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
10	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
11	コロイダルシリカ	0.33	Al	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
12	アルミナゾル	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
13	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
14	—	—	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
15	—	—	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
16	—	—	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
17	コロイダルシリカ	0.3	—	—	オルトリン酸	0.20	—	—
18	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	—	—	—	—
19	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	—	—	—	—
20	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	—	—	—	—
21	リチウムシリケート	1.0	—	—	—	—	—	—

*1 Mg, Mn, Alの金属量換算の合計モル濃度

*2 P₂O₅換算の合計モル濃度

【0166】

* * 【表3】

No	モル比 (イ)/(ハ)	モル比 (ハ)/(ロ)	本発明条件の適否 *3
1	3.0	0.5	○
2	0.4	0.5	○
3	3.0	0.2	○
4	3.0	1.1	○
5	18.0	0.5	○
6	3.0	0.5	○
7	3.0	0.5	○
8	0.4	0.5	○
9	3.0	0.2	○
10	3.0	1.1	○
11	18.0	0.5	○
12	3.0	0.5	○
13	3.0	0.5	○
14	—	0.5	×
15	—	0.5	×
16	—	0.5	×
17	—	—	×
18	3.0	—	×
19	3.0	—	×
20	3.0	—	×
21	—	—	×

*3 ○：本発明条件を満足する
×：本発明条件を満足しない

【0167】

* * 【表4】

表 4

【第二層皮膜用樹脂組成物】

No	基 体 樹 脂		硬 化 剤		触 媒	本発明条件 の適否
	種類 *1	配合量	種類 *2	配合量		
1	(1)	100 部	A	5 部	ジブチル錫ジラウレート (0.2 部)	満足する
2	(1)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足する
3	(1)	100 部	C	25 部	—	満足する
4	(2)	100 部	A	50 部	ジブチル錫ジラウレート (2.0 部)	満足する
5	(2)	100 部	B	50 部	ジブチル錫ジラウレート (3.0 部)	満足する
6	(2)	100 部	C	80 部	ジブチル錫ジラウレート (4.0 部)	満足する
7	(3)	100 部	A	25 部	ナフテン酸コバルト (1.0 部)	満足する
8	(3)	100 部	B	10 部	塩化第一錫 (1.0 部)	満足する
9	(3)	100 部	C	50 部	N-エチルモルホリン (1.0 部)	満足する
10	(1)	100 部	D	25 部	—	満足する
11	(3)	100 部	D	30 部	—	満足する
12	(4)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足しない
13	ヒドラジン誘導体水溶液 (3,5-ジメチルピラゾールの 5wt% 水溶液)					満足しない
14	エポキシアミン付加物とヒドラジン誘導体の混合物 (樹脂組成物 No. 12 に 3,5-ジメチルピラゾールを基体樹脂 100 重量部に対して 3 重量部添加し、 攪拌したもの)					満足しない

*1 明細書本文に記載の合成例 1～4 で合成された樹脂組成物 (1)～(4)

*2 A：IPDI の MEK オキシムブロック体：武田薬品工業製 “タケネート B-870N”

B：インシヌレートタイプ：Bayer 社製 “DESMODUR BL-3175”

C：HMDI の MEK オキシムブロック体：旭化成工業製 “デュラネート MF-B80M”

D：イミノ基型メラミン樹脂：三井サイテック製 “サイメル 325”

【0168】

* * 【表5】

53

表 5-1

No.	防錆添加成分 (自己補修性発現物質)			配合比 ^{※1}
	(a) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 (b) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物 + 酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物 + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (e), (b), (d) その他の成分	(c) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類, チオール類, チアジアゾール類, チアゾール類, チウラム類の中から選ばれた 1 種以上の有機化合物	
1	Ca イオン交換シリカ + リン酸 Zn (配合比 1 : 1 : 1)	—	—	(a) ~ (d), (e) ~ (f) : (g) : (f)
2	Ca イオン交換シリカ + リン酸 Zn + シリカ (配合比 1 : 1 : 1 : 1)	—	—	—
3	酸化 Ca + シリカ + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 : 1 : 1)	—	—	—
4	酸化 Ca + シリカ	—	—	—
5	—	リン酸 Mo 酸 Al	—	—
6	—	リン酸 Mo 酸 Ca Zn	—	—
7	—	—	5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリ アゾール	—
8	—	—	1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオ- ール	—
9	—	—	5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チア ジアゾール	—
10	—	—	2-メルカプトベンゾチアゾール	—
11	—	—	テトラエチルチウラムジスルフィ ド	—

※1 重量比

表 5-2

No	防錆添加成分 (自己補修性発現物質)			配合比*1
	(a) Caイオン交換シリカ+リン酸塩 (b) Caイオン交換シリカ+リン酸塩+酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物+酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物+リン酸塩+酸化ケイ素 (e) その他の成分 (f), (g), (h) その他	(e) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類, チオール類, チアゾール類, チアゾール類, チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物	
12	ケイ酸Ca+トリポリリン酸二水素Al (配合比1:1+1)	リン酸Mo酸Al	—	10:10:0
13	Caイオン交換シリカ	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:0:10
14	—	リン酸Mo酸Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	0:10:10
15	ケイ酸Ca+トリポリリン酸二水素Al (配合比1:1+1)	リン酸Mo酸Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:10:10
16	酸化Ca+シリカ (配合比1:1+1)	リン酸Mo酸Al	—	10:10:0
17	Caイオン交換シリカ	リン酸Mo酸Al	—	10:10:0
18	酸化Ca+リン酸Zn (配合比1:1+1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:0:10
19	酸化Ca+シリカ (配合比1:1+1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:0:10
20	酸化Ca+シリカ (配合比1:1+1)	リン酸Mo酸Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:10:10
21	Caイオン交換シリカ	リン酸Mo酸Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10:10:10

*1 重量比

【0169】

表 6

* * 【表6】
〔固形潤滑剤〕

No	種 類	商 品 名
1	ポリエチレンワックス	日本精糖製 “LUVAX1151”
2	ポリエチレンワックス	セリダスト製 “3620”
3	ポリエチレンワックス	三井石油化学製 “ケミパール W-100”
4	テトラフルオロエチレン樹脂	三井・デュポン製 “MP1100”
5	テトラフルオロエチレン樹脂	ダイキン工業製 “L-2”
6	No 1 と No 4 の混合物 (混合比 = 1 : 1)	—

【0170】下記の表7～表39において、表中に記載してある *1～*7 は以下のような内容を示す。

*1: 表1に記載のめっき鋼板No.

*2: 表2及び表3に記載の第1層皮膜用組成物No.

*3: 成分(β)はP₂O₅換算の付着量、成分(γ)はMg, Mn, Alの金属量換算の付着量

*4: 表4に記載の第2層皮膜用樹脂組成物No.

*5: 表5に記載の防錆添加成分No.

*50

*6: 表6に記載の固形潤滑剤No.

*【0171】

*7: 樹脂組成物の固形分100重量部に対する配合量
(重量部)

【表7】

*

表 7

No.	めつき鋼板	第一層皮膚膜									区 分
		皮膚組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膚付着量				皮膚成分のモル比		
					合計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
12	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
13	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
14	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0172】

※ ※【表8】

表 8

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)		膜厚 (μm)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
12	12	15	15	—	—	140	1.0	比較例
13	13	15	15	—	—	140	1.0	比較例
14	14	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0173】

【表9】

表 9

*【0174】

【表10】

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
1	○	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	—	本発明例
12	○	△	×	◎	—	比較例
13	○	×	×	×	—	比較例
14	○	△	×	◎	—	比較例

10

20

*

表 10

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
15	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
16	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
17	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
18	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
19	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
20	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
21	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
22	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
23	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
24	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例

【0175】

※40※【表11】

表 11

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
15	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
16	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
17	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
18	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
19	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
20	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
21	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
22	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
23	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
24	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0176】

*【0177】

【表12】

【表13】

表 12

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
15	○	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	◎	◎	◎	—	本発明例
24	○	◎	◎	◎	—	本発明例

20

30

*

表 13

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付 着 量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
25	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
26	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例
27	1	14	140	0.3	362	—	283	79	—	0.5	比較例
28	1	15	140	0.3	360	—	316	44	—	0.5	比較例
29	1	16	140	0.3	355	—	316	39	—	0.5	比較例
30	1	17	140	0.3	358	334	24	—	—	—	比較例
31	1	18	140	0.3	353	270	—	83	3.0	—	比較例
32	1	19	140	0.3	357	310	—	47	3.0	—	比較例
33	1	20	140	0.3	363	320	—	43	3.0	—	比較例
34	1	21	140	0.3	360	—	—	—	—	—	比較例

【0178】

* * 【表14】

表 14

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
25	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
28	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
29	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
30	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
31	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
32	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
33	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
34	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0179】

【表15】

表 15

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	密着性	加工性	
25	○	○+	○+	◎	—	本発明例
26	○	○	○	○	—	本発明例
27	○	△	△	△	—	比較例
28	○	△	△	△	—	比較例
29	○	△	△	△	—	比較例
30	○	△	△	○	—	比較例
31	○	△	×	○	—	比較例
32	○	△	×	○	—	比較例
33	○	△	×	○	—	比較例
34	○	△	×	△	—	比較例

*【0180】

【表16】

10

表 16

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *1	乾燥 温度 (°C)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
42	2	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	3	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	4	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	5	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
46	6	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0181】

※ ※【表17】

表 17

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
35	1	—	—	—	—	140	1.0	比較例
36	1	15	1	—	—	140	1.0	本発明例
37	1	15	5	—	—	140	1.0	本発明例
38	1	15	25	—	—	140	1.0	本発明例
39	1	15	50	—	—	140	1.0	本発明例
40	1	15	100	—	—	140	1.0	本発明例
41	1	15	150	—	—	140	1.0	比較例
42	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
43	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
44	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
45	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
46	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0182】

*【0183】

【表18】

【表19】

表 18

No.	性 能					区分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
35	○	△	△	◎	—	比較例
36	○	○	○	◎	—	本発明例
37	○	○+	○+	◎	—	本発明例
38	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	—	本発明例
41	○	△	△	◎	—	比較例
42	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	◎	◎	◎	—	本発明例
46	○	◎	◎	◎	—	本発明例

*

30

40

表 19

70

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
53	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
54	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0184】

* *【表20】

表 20

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度		膜厚
		種類 *4	配合量 *5	種類 *6	配合量 *7			
47	1	15	15	—	—	140	0.001	比較例
48	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
49	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例
50	1	15	15	—	—	140	0.7	本発明例
51	1	15	15	—	—	140	2.0	本発明例
52	1	15	15	—	—	140	2.5	本発明例
53	1	15	15	—	—	140	3.0	本発明例
54	1	15	15	—	—	140	4.0	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	5.0	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	20.0	比較例

【0185】

※ ※【表21】

表 21

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
47	○	×	×	△	—	比較例
48	○	○-	○-	◎	—	本発明例
49	○	○	○	◎	—	本発明例
50	○	○+	○+	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	—	本発明例
53	○	◎	◎	◎	—	本発明例
54	○	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	◎	◎	◎	—	比較例 ※1

※1 溶接不可能

【0186】

* * 【表22】

表 22

No.	め づ き 鋼 板	第一層皮膜								区 分	
		皮 膜 組 成 物	乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	皮 膜 付 着 量				皮 膜 成 分 の モ ル 比		
					合 計 付 着 量 (mg/m ²)	成 分 (α) (mg/m ²)	成 分 (β) (mg/m ²)	成 分 (γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3		(γ)/(β) *3
57	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
58	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
59	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
60	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
61	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
62	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
63	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
64	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
65	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
66	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0187】

※ ※ 【表23】

表 23

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
57	1	15	15	—	—	40	1.0	比較例
58	1	15	15	—	—	50	1.0	本発明例
59	1	15	15	—	—	80	1.0	本発明例
60	1	15	15	—	—	120	1.0	本発明例
61	1	15	15	—	—	180	1.0	本発明例
62	1	15	15	—	—	200	1.0	本発明例
63	1	15	15	—	—	230	1.0	本発明例
64	1	15	15	—	—	250	1.0	本発明例
65	1	15	15	—	—	350	1.0	本発明例
66	1	15	15	—	—	380	1.0	比較例

【0188】

*【0189】

【表24】

【表25】

表 24

20

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
57	○	×	×	×	—	比較例
58	○	○—	○—	○	—	本発明例
59	○	○	○—	○+	—	本発明例
60	○	◎	○	◎	—	本発明例
61	○	◎	◎	◎	—	本発明例
62	○	◎	◎	◎	—	本発明例
63	○	◎	◎	◎	—	本発明例
64	○	◎	◎	◎	—	本発明例
65	○	◎	◎	◎	—	本発明例
66	○	△	△	◎	—	比較例

30

*

表 25

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
67	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
68	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
69	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
70	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
71	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
72	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
73	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
74	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
75	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
76	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
77	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
78	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
79	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
80	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0190】

* * 【表26】

表 26

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
67	1	1	15	—	—	140	1.0	本発明例
68	1	2	15	—	—	140	1.0	本発明例
69	1	3	15	—	—	140	1.0	本発明例
70	1	4	15	—	—	140	1.0	本発明例
71	1	5	15	—	—	140	1.0	本発明例
72	1	6	15	—	—	140	1.0	本発明例
73	1	7	15	—	—	140	1.0	本発明例
74	1	8	15	—	—	140	1.0	本発明例
75	1	9	15	—	—	140	1.0	本発明例
76	1	10	15	—	—	140	1.0	本発明例
77	1	11	15	—	—	140	1.0	本発明例
78	1	12	15	—	—	140	1.0	本発明例
79	1	13	15	—	—	140	1.0	本発明例
80	1	14	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0191】

※ ※ 【表27】

表 27

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
67	○	○	○	◎	—	本発明例
68	○	○	○	◎	—	本発明例
69	○	○	○	◎	—	本発明例
70	○	○	○	◎	—	本発明例
71	○	○	○	◎	—	本発明例
72	○	○	○	◎	—	本発明例
73	○	○	○	◎	—	本発明例
74	○	○	○	◎	—	本発明例
75	○	○	○	◎	—	本発明例
76	○	○	○	◎	—	本発明例
77	○	○	○	◎	—	本発明例
78	○	○+	○+	◎	—	本発明例
79	○	○+	○+	◎	—	本発明例
80	○	○+	○+	◎	—	本発明例

【0192】

* * 【表28】

表 28

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
82	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
83	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
84	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
85	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
86	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
87	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88a	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88b	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88c	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88d	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88e	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88f	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
88g	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
89	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
90	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0193】

* * 【表29】

表 29

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹脂組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥溫度 (℃)		膜厚 (μm)
		種類 *4	配合量 *5	種類 *6	配合量 *7			
82	1	16	15	—	—	140	1.0	本発明例
83	1	17	15	—	—	140	1.0	本発明例
84	1	18	15	—	—	140	1.0	本発明例
85	1	19	15	—	—	140	1.0	本発明例
86	1	20	15	—	—	140	1.0	本発明例
87	1	21	15	—	—	140	1.0	本発明例
88a	1	1	15	1	10	140	1.0	本発明例
88b	1	5	15	1	10	140	1.0	本発明例
88c	1	7	15	1	10	140	1.0	本発明例
88d	1	12	15	1	10	140	1.0	本発明例
88e	1	13	15	1	10	140	1.0	本発明例
88f	1	14	15	1	10	140	1.0	本発明例
88g	1	15	15	1	10	140	1.0	本発明例
89	1	1	15	2	10	140	1.0	本発明例
90	1	1	15	3	10	140	1.0	本発明例

【0194】

【表30】

表 30

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
82	○	○+	○+	◎	—	本発明例
83	○	○+	○+	◎	—	本発明例
84	○	○+	○+	◎	—	本発明例
85	○	○+	○+	◎	—	本発明例
86	○	◎	◎	◎	—	本発明例
87	○	◎	◎	◎	—	本発明例
88a	○	○	○	◎	◎	本発明例
88b	○	○	○	◎	◎	本発明例
88c	○	○	○	◎	◎	本発明例
88d	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88e	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88f	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88g	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
89	○	○	○	◎	◎	本発明例
90	○	○	○	◎	◎	本発明例

*【0195】

【表31】

30

40

*

表 31

No.	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物 *2	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
91	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
92	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
93	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
94	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
95	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
96	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
97	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
98	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0196】

* * 【表32】

表 32

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
91	1	15	15	4	10	140	1.0	本発明例
92	1	15	15	5	10	140	1.0	本発明例
93	1	15	15	6	10	140	1.0	本発明例
94	1	15	15	1	1	140	1.0	本発明例
95	1	15	15	1	3	140	1.0	本発明例
96	1	15	15	1	40	140	1.0	本発明例
97	1	15	15	1	80	140	1.0	本発明例
98	1	15	15	1	100	140	1.0	比較例

【0197】

※【0198】

【表33】

【表34】

表 33

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
91	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
92	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
93	○	◎	◎	○	◎	本発明例
94	○	◎	◎	◎	○	本発明例
95	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
96	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
97	○	◎	◎	○	◎	本発明例
98	○	◎	◎	×	◎	比較例

40

※50

表 34

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
*1	*2	(℃)	(μm)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	*3	*3		
99	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
100	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
101	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
102	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
103	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
104	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例
105	1	1	140	2	2395	1000	1089	306	3.0	0.5	本発明例
106	1	1	140	3	3591	1500	1633	458	3.0	0.5	本発明例
107	1	1	140	5	5986	2500	2722	764	3.0	0.5	比較例

【0199】

* * 【表35】

表 35

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
99	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
100	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
101	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
102	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
103	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
104	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
105	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
106	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
107	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0200】

※ ※ 【表36】

表 36

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
99	○	×	×	◎	—	比較例
100	○	○—	○—	◎	—	本発明例
101	○	○	○	◎	—	本発明例
102	○	○+	○+	◎	—	本発明例
103	○	◎	◎	◎	—	本発明例
104	○	◎	◎	◎	—	本発明例
105	○	◎	◎	◎	—	本発明例
106	○	◎	◎	◎	—	本発明例
107	○	◎	◎	◎	—	比較例 ※1

※1 溶接が不可能

【0201】

* * 【表37】

表 37

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜								区 分	
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3		(γ)/(β) *3
108	1	1	30	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
109	1	1	50	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
110	1	1	80	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
111	1	1	120	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
112	1	1	180	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
113	1	1	200	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
114	1	1	300	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
115	1	1	350	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0202】

※ ※ 【表38】

表 38

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)		膜厚 (μm)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
108	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
109	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
110	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
111	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
112	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
113	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
114	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
115	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0203】

【表39】

表 39

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
108	○	×	×	×	—	比較例
109	○	○—	○—	○	—	本発明例
110	○	◎	◎	◎	—	本発明例
111	○	◎	◎	◎	—	本発明例
112	○	◎	◎	◎	—	本発明例
113	○	◎	◎	◎	—	本発明例
114	○	◎	◎	◎	—	本発明例
115	○	×	×	◎	—	比較例

【0204】【実施例2】家電、建材、自動車部品用の有機被覆鋼板を得るため、板厚：0.8mm、表面粗さRa：1.0μmの冷延鋼板に各種亜鉛系めっき又はアルミニウム系めっきを施した表1に示すめっき鋼板を処理原板として用い、このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理及び水洗乾燥した後、表2及び表3に示す処理液（皮膜組成物）をロールコーターで塗布し、加熱乾燥させて第1層皮膜を形成させた。この第1層皮膜の付着量は、処理液の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。次いで、表4に示す塗料組成物をロールコーターにより塗布し、加熱乾燥して第2層皮膜を形成させ、本発明例及び比較例の有機被覆鋼板を製造した。第2層皮膜の付着量は、塗料組成物の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。

【0205】得られた有機被覆鋼板について、品質性能（皮膜外観、耐白錆性、アルカリ脱脂後の耐白錆性、塗料密着性、加工性、スポット溶接性、導電性）の評価を

行った。その結果を第1層皮膜及び第2層皮膜の皮膜構成等とともに表40～表57に示す。有機被覆鋼板のスポット溶接性と導電性の評価は以下のようにして行い、その他の性能の評価は【実施例1】と同様とした。

【0206】(6) スポット溶接性

板厚1.2mmの試験片を用いて、上電極CR型（元径16mm、先端径5.4mm）、下電極F型（先端径16mm）、加圧力300kg、通電時間13サイクル（60Hz）の条件下で、スポット溶接性の連続打点試験を行い、ナゲット径が4.4mmよりも小さくなった場合を溶接打点の限界とし、下記により評価した。

◎：連続打点3000点以上

○：連続打点1000点以上、3000点未満

△：連続打点500点以上、1000点未満

×：連続打点500点未満

【0207】(7) 導電性（表面抵抗値）

4探針法抵抗率計（三菱化学（株）製「ロレスタAP」）を用いて、試験片の表面抵抗を測定し、下記により評価した。

20 ◎：表面抵抗値 10^{-4} Ω以下

○：表面抵抗値 10^{-4} Ω超、 10^{-3} Ω以下

△：表面抵抗値 10^{-3} Ω超、 10^2 Ω以下

×：表面抵抗値 10^2 Ω超

【0208】下記の表40～表57において、表中に記載してある*1～*7は以下のような内容を示す。

*1：表1に記載のめっき鋼板No.

*2：表2及び表3に記載の第1層皮膜用組成物No.

*3：成分（β）はP₂O₅換算の付着量、成分（γ）はMg、Mn、Alの金属量換算の付着量

30 *4：表4に記載の第2層皮膜用樹脂組成物No.

*5：表5に記載の防錆添加成分No.

*6：表6に記載の固形潤滑剤No.

*7：樹脂組成物の固形分100重量部に対する配合量（重量部）

【0209】

【表40】

表 40

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0210】

* * 【表41】

表 41

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *4	配合量 *5	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0211】

※ ※ 【表42】

表 42

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
1	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例

【0212】

20【表43】

表 43

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物	乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μ m)	皮 膜 付 着 量				皮 膜 成 分 の モ ル 比		
					合 計 付 着 量 (mg/m ²)	成 分 (α) (mg/m ²)	成 分 (β) (mg/m ²)	成 分 (γ) (mg/m ²)	(α)／(γ)	(γ)／(β)	
									*3	*3	
12	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
13	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
14	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
15	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
16	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
17	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
18	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
19	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
20	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
21	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例
22	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
23	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例

【0213】

※40※【表44】

表 4 4

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
12	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
13	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
14	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
15	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
16	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
17	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
18	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
19	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
20	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
21	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
22	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
23	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0214】

* * 【表45】

表 4 5

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
12	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
13	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
14	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
15	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	○	○	○	◎	◎	—	本発明例

【0215】

※ ※ 【表46】

表 46

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量・				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
24	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
25	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
26	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
27	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
28	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
29	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
30	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
31	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0216】

* * 【表47】

表 47

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
24	1	15	15	—	—	140	0.01	比較例
25	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	0.15	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	0.2	本発明例
28	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
29	1	15	15	—	—	140	0.4	本発明例
30	1	15	15	—	—	140	0.49	本発明例
31	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例

【0217】

※ ※ 【表48】

表 48

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
24	○	×	×	△	◎	◎	—	比較例
25	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
26	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
27	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
28	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
29	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
30	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
31	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

【0218】

★50★ 【表49】

表 49

No.	めつき銅板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物 *1	乾燥温度 (℃) *2	膜厚 (μm) *3	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
32	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
33	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
34	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
42	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0219】

* * 【表50】

表 50

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
32	1	1	15	—	—	140	0.3	本発明例
33	1	2	15	—	—	140	0.3	本発明例
34	1	3	15	—	—	140	0.3	本発明例
35	1	4	15	—	—	140	0.3	本発明例
36	1	5	15	—	—	140	0.3	本発明例
37	1	6	15	—	—	140	0.3	本発明例
38	1	7	15	—	—	140	0.3	本発明例
39	1	8	15	—	—	140	0.3	本発明例
40	1	9	15	—	—	140	0.3	本発明例
41	1	10	15	—	—	140	0.3	本発明例
42	1	11	15	—	—	140	0.3	本発明例
43	1	12	15	—	—	140	0.3	本発明例
44	1	13	15	—	—	140	0.3	本発明例
45	1	14	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0220】

※ ※ 【表51】

表 51

No	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	密着性	溶接性	導電性	加工性	
32	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
33	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
34	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
35	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
36	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
37	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
38	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
41	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
42	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例

【0221】

* * 【表52】

表 52

No	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
46	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0222】

※ ※ 【表53】

表 53

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
46	1	16	15	—	—	140	0.3	本発明例
47	1	17	15	—	—	140	0.3	本発明例
48	1	18	15	—	—	140	0.3	本発明例
49	1	19	15	—	—	140	0.3	本発明例
50	1	20	15	—	—	140	0.3	本発明例
51	1	21	15	—	—	140	0.3	本発明例
52	1	15	15	1	10	140	0.3	本発明例

【0223】

* * 【表54】

表 54

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	箱 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
46	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
47	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
48	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
49	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
50	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明例

【0224】

※30※ 【表55】

表 55

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
53	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
54	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
57	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
58	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例

【0225】

★ ★ 【表56】

表 56

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
53	1	15	15	—	—	140	0.3	比較例
54	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
57	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
58	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0226】

* * 【表57】

表 57

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
53	○	×	×	◎	◎	◎	—	比較例
54	○	○—	○—	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
57	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
58	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

【0227】

【発明の効果】以上述べたように本発明の有機被覆鋼板は、製造時の処理液や製品の皮膜成分中に6価クロムを全く含まず、しかも建材、家電、自動車等の用途の有機被覆鋼板として高度の耐食性を有し、また、皮膜外観、塗料密着性等にも優れている。また、第1層皮膜と第2層皮膜の付着量を特定の範囲に規制することにより、製品のノイズ対策から厳しい導電性が要求され、且つシャシーの組み立て工程などにおいて高い生産性を得る必要から高度のスポット溶接性が要求されるOA機器、AV機器などの素材として好適な、優れた耐食性と高度な導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

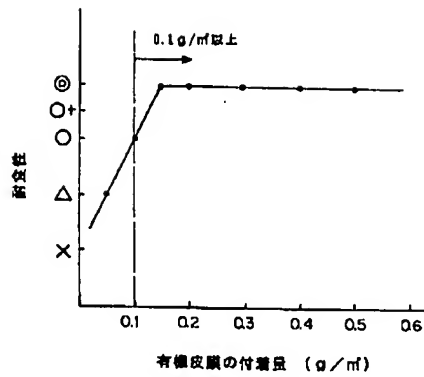
※【図1】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と耐食性との関係を示したグラフ

※【図2】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量とスポット溶接性との関係を示したグラフ

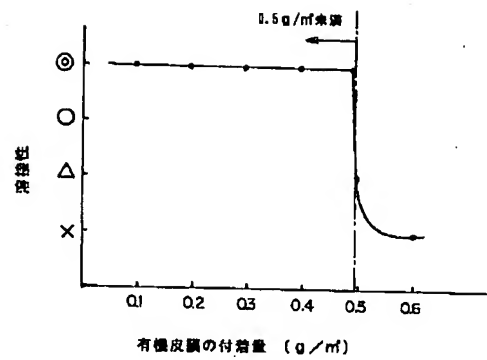
※【図3】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と導電性との関係を示したグラフ

※

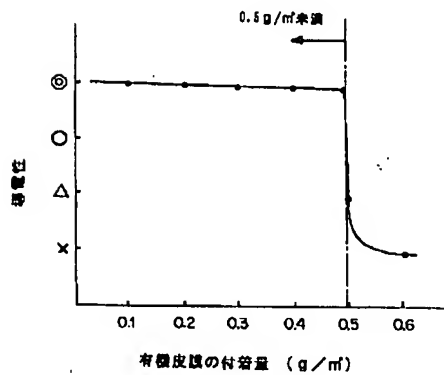
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 163/02		C 0 9 D 163/02	
201/00		201/00	
201/02		201/02	
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	Z

- (72)発明者 吉見 直人
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 窪田 隆広
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA04D AA04E AA17D AA18E
AA20E AA33D AA33E AB03B
AB09D AB10A AB10C AB10D
AB14D AB18A AB18C AH03E
AH08E AK01E AK53E BA05
BA07 CA14E EH71A EH71C
GB07 GB32 GB48 JA20D
JA20E JB02 JB20E JL00
JL08E YY00D YY00E
4J038 AA01 CA021 CC021 CG031
CG141 CG161 CG171 CH031
CH041 CH171 CH191 DA041
DB061 DB071 DB191 DB481
DD121 DG001 GA08 HA066
HA146 HA296 HA406 HA416
HA436 JB27 JB32 JB36
JC35 JC36 NA03 PB05 PB07
PB09 PC02
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA14
BA17 BA21 BB04 BB11 BC02
BC04 BC05 CA11 CA16 CA18
CA22